

## PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 50.

---

**1. Ueber die Geschwindigkeit electrolytischer Ionen; von F. Kohlrausch.**

---

Von den absoluten Geschwindigkeiten der Ionen hatte ich früher eine Anzahl von Beispielen zusammengestellt<sup>1)</sup>, welche mehrfach für theoretische Zwecke benutzt worden sind.

Es wird manchem willkommen sein, Material zu haben, welches den jetzigen mehrseitig verbesserten und ergänzten Kenntnissen entspricht. Man kennt jetzt von verdünnten Lösungen das Leitvermögen besser, man verfügt über werthvolle Ergänzungen der Hittorf'schen Zahlen, man hat endlich zuverlässige Werthe für das electrochemische Aequivalent und den absoluten Widerstand des Quecksilbers, an denen es damals fehlte.

Eine allgemeine Bemerkung soll noch voranstehen. Im Anschluss an die Auffassungen der unabhängigen Wanderung und der Dissociation der Ionen hat sich über die electrolytische Bewegung in verdünnten Lösungen eine Summe von einfachen Vorstellungen gebildet, welche die Probe an der Erfahrung grossentheils ausgehalten haben. Es ist aber doch eine grosse Anzahl von Hypothesen, die den Vorstellungen zu Grunde liegt, und die in neuerer Zeit wieder verschärfte Polemik darüber erinnert daran, dass einige Vorsicht nicht ausser Acht gelassen werden sollte. Es wird daher im Folgenden thunlichst der Erfahrungsstandpunkt festgehalten.

Bei den Salzen einwerthiger Metalle mit einbasischen Säuren habe ich mir aber erlaubt, Beziehungen, die in dem vollkommen erforschten Gebiet bestehen, auf das nicht so bekannte der verdünnten Lösungen auszudehnen. Dabei haben sich, theilweise in der Verfolgung früherer Gedanken über den Gegenstand, auffällig einfache Sätze ergeben, welche ich ebenfalls mittheilen will.

---

1) F. K., Wied. Ann. **6**. p. 201. 206. 1879.

## 1. Die Hittorf'schen Zahlen (Tab. I).

Eine übersichtliche Darstellung der Wanderungsverhältnisse der Ionen in den wichtigsten und bestgekannten Electrolyten, die ich einer schon für eine frühere Arbeit von mir gemachten Zusammenstellung entnehme, soll vorangehen. Vollständigere, aber weniger auf Vergleichbarkeit berechnete Zusammenstellungen des in der Literatur weit zerstreuten Materials findet man bekanntlich in Wiedemann's Electricität und jetzt in Ostwald's Allgemeiner Chemie.<sup>1)</sup>

Die Originalbeobachtungen sind, da sie sich auf mehr oder weniger zufällige ausgewählte Lösungen beziehen, nicht streng in eine Tabelle zu bringen. Bei der langsamen Aenderung, welche das Wanderungsverhältnis im allgemeinen mit geänderter Concentration zeigt, kann man auf benachbarte Punkte interpoliren. Beschränkt man sich auf die zweite Decimale, über welche nach Hittorf's Ansicht die Sicherheit ohnehin meistens nicht hinausgeht, so entsteht durch die Interpolation durchaus keine Unsicherheit.

Wenn mehrere Beobachtungen für benachbarte Concentrationen vorliegen, so habe ich selbstverständlich den Mittelwerth genommen und solche auf mehreren Beobachtungen beruhende Zahlen durch fetten Druck hervorgehoben.

Die Zahlen bezeichnen die relative Wanderung des *Anions*, d. h. den von diesem zurückgelegten Weg, getheilt durch die Summe der Wege beider Ionen.

Die Gehalte *m* bedeuten *Grammäquivalente im Liter Lösung*.

1) Ostwald, Allg. Chemie, 2. Aufl. 2. (1) p. 605. 1893. Hier ist in dankenswerther Weise alles, was man kennt, aufgeführt. Zum Vergleich mit unserer Tabelle wolle man beachten, dass Ostwald den Gehalt der Lösungen nach *Moleculen* bezeichnet. Ich habe das, für die Electrolyse doch meist (in unseren Beispielen immer) maassgebende *Aequivalent* beibehalten. (Bei Kuschel's Lösungen von zweiwerthigen Salzen liegt unabsichtlich bei Ostwald auch das Aequivalent zu Grunde, während die Formel das Molecül gibt.) Bei dem Gebrauch von Ostwald's Zahlen für concentrirtere Lösungen ist noch darauf zu achten, dass, ohne dass dieser Unterschied kenntlich ist, der Gehalt theilweise auf das Wasservolumen, theilweise auf das Lösungsvolumen bezogen wird.



g-Aequ. m = 0,01 Liter		0,03	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1	1,5	2	2,5	3	4	5	6	8	10	20
KCl	—	0,503	0,509	0,507	0,512	0,512	—	0,514	—	—	0,516	0,514	—	—	—	—	—	—	—
Kuschei	—	0,530	—	—	—	0,505	—	0,517	—	—	0,521	—	—	—	—	—	—	—	—
NaCl	—	—	0,62	0,63	—	—	—	0,63	—	—	—	—	0,65	0,65	0,65	—	—	—	—
LiCl k	—	—	0,68	0,70	0,72	—	—	0,73	0,74	—	0,74	—	0,75	—	—	0,77	—	—	—
NH <sub>4</sub> Cl	—	—	—	0,508	—	—	—	0,514	—	0,514	—	—	0,517	—	—	—	—	—	—
BaCl <sub>2</sub>	—	—	—	0,61	0,58 b	—	—	—	0,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CaCl <sub>2</sub>	—	—	0,61 b	0,68	—	—	—	—	0,69	—	—	—	—	0,725	—	0,75	0,77	0,79	—
MgCl <sub>2</sub>	—	—	—	0,68	0,68	—	—	—	0,71	—	—	—	—	—	0,78	—	0,81	—	—
HCl	0,21	—	—	0,21	0,17	0,16	—	0,17	—	—	—	0,19	—	—	—	—	0,82	—	—
CaJ <sub>2</sub>	—	0,61	0,65 b	0,68	0,88	0,98	—	—	1,11	1,17	1,14	—	1,27	—	—	—	—	—	—
Lenz	—	—	—	—	0,80	—	—	—	1,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KNO <sub>3</sub>	—	—	—	0,50	—	0,49	—	—	0,49	—	0,48	—	—	—	—	—	—	—	—
NaNO <sub>3</sub>	—	—	—	0,61	0,61	—	—	—	—	—	—	—	0,60	—	0,59	—	—	—	—
AgNO <sub>3</sub>	—	0,524	0,526	0,526	—	0,525	0,52	—	0,50	—	0,47	—	—	—	—	—	—	—	—
L. v. Nernst	0,526	0,526	0,528	0,529	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	—	0,61	—	—	—	—	—	—	—	—	0,65	—	—	0,71	—	—	—
KClO <sub>3</sub>	—	—	—	0,46	—	0,445	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	—	—	—	0,32	0,33	—	—	—	—	0,42	—	—	—	—	0,33	—	—	—	—
NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	—	—	—	0,44	—	0,42	—	—	—	—	—	—	—	0,41	—	—	—	—	—
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	0,50	—	—	—	—	—	—	0,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	—	—	—	0,63	—	—	0,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> k	—	—	—	0,60	0,65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ZnSO <sub>4</sub>	—	—	0,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CuSO <sub>4</sub>	—	—	—	0,64	0,65	0,65	—	—	0,70	0,72	0,73	—	—	—	0,78	—	—	—	—
Kirmis	—	—	—	—	—	0,68	0,65	0,68	0,69	0,71	0,73	—	—	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	—	0,21	0,21	—	—	—	0,17	—	0,19 w	—	0,18 w	—	—	—	—	0,27	0,40
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> k	—	0,30	—	0,37	—	—	0,43	0,44	—	0,42	—	—	0,41	—	—	—	0,34	—	—
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> k	—	—	—	0,48	0,52	—	—	—	0,55	—	—	—	0,53	—	—	—	—	—	—
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> k	—	—	—	0,59	0,58	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
KOH k	—	—	—	—	0,74	0,73	—	0,74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NaOH k	—	—	—	—	0,84	0,80	—	—	0,83	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
LiOH k	—	—	—	—	—	0,87	—	—	0,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
g-Aequ. m = 0,01 Liter		0,03	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1	1,5	2	2,5	3	4	5	6	8	10	20

Die Werthe für Lithiumsalze, Carbonate und Aetzkalken stammen von Kuschel ( $k$ )<sup>1)</sup>, alle anderen von Hittorf<sup>2)</sup>, mit Anschluss derer von G. Wiedemann ( $w$ )<sup>3)</sup>, von Loeb und Nernst<sup>4)</sup> an sehr verdünnten Silbernitratlösungen, von Lenz<sup>5)</sup> an Jodcadmium, von Kirmis<sup>6)</sup> an Kupfersulfat und verschiedener von Bein ( $b$ ).<sup>7)</sup>

Bei Hittorf habe ich, wo die Analyse nach mehreren Methoden ausgeführt ist, die von ihm als die zuverlässigeren bezeichneten Werthe bevorzugt.

## 2. Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen.

Bezeichnet man mit  $k$  das Leitvermögen einer Lösung vom Gehalte  $m$ , so ist das „moleculare“ Leitvermögen (eigentlich das Leitvermögen eines Aequivalents)  $\lambda = k/m = u + v$ . Aus der Ueberführungszahl  $n$  des Anions kommen dann die *Beweglichkeiten  $u$  des Kations und  $v$  des Anions* bekanntlich<sup>8)</sup>

$$u = (n - 1) \cdot \lambda, \quad v = n \cdot \lambda.$$

$\lambda$  soll, mit  $10^9$  multiplicirt, zunächst wie gewöhnlich auf Quecksilber bezogen werden.

$u$  und  $v$  sind den mittleren Geschwindigkeiten der Ionen bei dem Strome Eins proportional. Zerlegt man mit Arrhenius den Electrolyt in zwei Theile, von denen der eine ruht, der andere (dissociirte) allein den Strom befördert, so ist  $u$  sowie  $v$  durch den Dissociationsgrad, einen echten Bruch, zu dividiren, um die (grössere) Geschwindigkeit des bewegten Antheils

1) Kuschel, Wied. Ann. 13. p. 289. 1881.

2) Hittorf, Pogg. Ann. 89. p. 177. 1853; 98. p. 1. 1856; 103. p. 1. 1858; 106. p. 337 u. 513. 1859. Jetzt bequemer zugänglich in Ostwald, Classiker Nr. 21 u. 23.

3) Wiedemann, Electricität 2. p. 590. 1883.

4) Loeb u. Nernst, Ztschr. phys. Chem. 2. p. 956. 1888.

5) Lenz, Mém. Petersb. Acad. 30. Nr. 9, 1882.

6) Kirmis, Wied. Ann. 13. p. 289. 1881.

7) Bein, l. c. 46. p. 29. 1892. Die Zahlen für  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{BaCl}_2$  differiren erheblich von den Hittorf'schen.

8) F. K., Wied. Ann. 6. p. 170. 1879. Ostwald u. A. gebrauchen  $\mu$  statt  $\lambda$ . Ersterer rechnet aber nach  $g\text{-Molecülen/Liter}$ . Ich behalte meine Bezeichnung daher bei.

zu erhalten. Bekanntlich ist es aber für die guten Leiter, deren Wanderungszahlen man allein kennt, noch nicht gelungen, den Dissociationsgrad mit Sicherheit festzustellen.

Aus der Leitfähigkeit allein kann man dies nicht, denn dieselbe würde aus dem Dissociationsgrad und einem Factor zusammengesetzt sein, welcher die Summe der reciproken electrolytischen Reibungswiderstände der beiden Ionen enthielte, nicht bekannte Grössen, welche jedenfalls mit der Concentration variabel sind. Für verdünnte Lösungen pflegt man den Reibungswiderstand eines Ions als constant zu behandeln, eine Annäherung, über deren Berechtigungsgebiet von vornherein nichts zu sagen ist. Unter dieser Annahme ist also der Dissociationsgrad dem molecularen Leitvermögen proportional und lässt sich unter der weiteren Annahme, dass in unendlicher Verdünnung vollkommene Dissociation eingetreten ist, berechnen. Ueber concentrirtere Lösungen ist aus dem Leitvermögen nichts auf die Dissociation zu schliessen.

Es wird gut sein, sich des hypothetischen Charakters jener Grundlagen bewusst zu bleiben. Man darf sich auch durch die Dissociationstheorie nicht ohne weiteres zu der Anschauung berechtigt halten, dass nach ihr der Electrolyt dauernd in zwei Gruppen zerfalle: feste Molecüle und einzelne Ionen, die sich durch einen messbaren Zeitraum hindurch aus denselben Individuen zusammensetzten. Der zwischen den beiden Gruppen stattfindende Austausch wird bei guten Leitern vermuthlich so häufig stattfinden, dass in einer Secunde die Individuen sehr vielmals, vielleicht vieltausendmal, ausgewechselt werden. Dies braucht an der Theorie nicht nothwendig etwas zu ändern, so wenig, wie die kleine Weglänge der Gasmolecüle das Gay-Lussac'sche Gesetz hindert. Es ist aber zweckmässig, den Zustand des häufigen Austausches im Auge zu behalten. Mit demselben würde verbunden sein, dass die aus dem Dissociationsgrad berechnete (vgl. vor. S.) Geschwindigkeit des dissociirten Antheils den wirklichen Zustand ebensowenig, ja vielleicht noch weniger zutreffend beschreibe, wie die mittlere Geschwindigkeit.

Vielleicht wird nicht einmal als sicher anzunehmen sein, dass diejenige Dissociation, welche für das Leitvermögen maassgebend wäre, mit den entsprechenden Grössen, die für den osmotischen Druck, für die Aenderung des Gefrierpunktes und

der Dampfspannung oder für chemische Reactionen gelten, identisch ist.

Ostwald sagt (p. 695): „Es muss daher geschlossen werden, dass in den erwähnten Fällen die Berechnung des Dissociationsgrades aus der electricischen Leitfähigkeit einen Fehler zweiter Ordnung enthält.“ Der Fehler könnte in diesen Verhältnissen begründet sein.

Aus dem Leitvermögen einer Lösung lassen sich die electrolytischen Beweglichkeiten  $u$  und  $v$  der beiden Ionen nur bis auf einen unbekannt bleibenden constanten Summandus, welcher an  $u$  und  $v$  mit umgekehrtem Vorzeichen anzubringen ist, bestimmen. Die Hittorf'schen Zahlen heben die letztere Ungewissheit; aber bekanntlich auch wieder nur unter einer Voraussetzung, dass nämlich das Wasser nicht (durch Selbstleitung oder durch Spaltung des Electrolytes, durch „Hydrolyse“, wie man jetzt sagt) an der Leitung theilnimmt, was man a priori nicht wissen kann.<sup>1)</sup> Es sind auch wieder Ueberführungsversuche, welche dies entscheiden. Zu dem Zweck werden bekanntlich gleichzeitige Analysen des Kations und des Anions gefordert. Hittorf hat wiederholt beide Ionen untersucht und dabei merklich identische Resultate gefunden. War scheinbar eine Leitung des Wassers vorhanden, so lagen nach Hittorf's schliesslicher Ansicht auch Fehlerquellen für die eine Analyse vor.<sup>2)</sup> Wenn wir uns dem anschliessen und zugeben müssen, dass sicher keine erhebliche Mitwirkung des Wassers stattgefunden hat, so ist nun doch auch hier wieder ein Vorbehalt zu machen. Dieser experimentelle Nachweis bezieht sich nicht auf sehr verdünnte Lösungen (nämlich höchstens auf die Verdünnung 7 Liter/g-Aeq.)

Auf anderen Wegen sind neuerdings Le Blanc und Noyes zu der Meinung gekommen, dass das Wasser doch mitwirke. Arrhenius stellt die Beweiskraft ihrer Thatsachen in Abrede und hat auch directe Versuche (an starken Lösungen) dagegen ausgeführt.<sup>3)</sup>

Ich will im Folgenden bei den einwerthigen Electrolyten,

1) F. K., Wied. Ann. **26**. 209. 211. 1885. Bei manchen Körpern halte ich die Mitwirkung des Wassers immer noch für wahrscheinlich.

2) Hittorf, Pogg. Ann. **103**. 36. 1858.

3) Arrhenius, Öfversigt Stockh. Akad. 1893 Nr. 2 p. 95.

um die es sich handelt, den Nachweis der Passivität des Wassers auch für grosse Verdünnungen geführt annehmen.

Am besten bekannt sind die Ueberführungsverhältnisse von KCl und  $\text{AgNO}_3$ , ausser durch Hittorf, ergänzend und bestätigend durch Kuschel sowie Loeb und Nernst untersucht. KCl, bis  $m = 0,03$  abwärts bekannt, zeigt ja überhaupt kaum eine Schwankung des Wanderungsverhältnisses. Auch bei  $\text{AgNO}_3$  sind nur schwache Aenderungen vorhanden. Zwischen  $m = 0,1$  und  $0,01$  fanden Loeb und Nernst keine Aenderung mehr.

Es wird nicht gewagt erscheinen, wenn man mit Loeb und Nernst die in den grössten untersuchten Verdünnungen gefundenen Wanderungszahlen (im Mittel  $0,51$  für KCl und  $0,527$  für  $\text{AgNO}_3$ ) auch für die äussersten Verdünnungen annimmt, was im Folgenden geschieht.

Die Wanderungszahlen habe ich für die vorkommenden Lösungen graphisch thunlichst auf die dritte Decimale interpolirt. Trotz den vielen vorliegenden Beobachtungen ist das Material begreiflicherweise vielfach lückenhaft. Eine Ergänzung, besonders an verdünnten Lösungen, wenn möglich noch weiter herunter, als in der werthvollen Untersuchung von Loeb und Nernst, und besonders auch für Electrolyte mit zweiwerthigen Ionen, z. B.  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , unter Ausdehnung der Analyse auf beide Ionen, halte ich für eins der dringendsten Bedürfnisse. Dieselbe wird allerdings eine mühsame Arbeit bilden, da nur sorgfältige, nach allen Seiten controllirte Beobachtungen an genau definirten Substanzen und mit sehr reinem Wasser, also z. B. auch in zuverlässigen Gefässen, ihren Zweck erfüllen können.

### 3. Gesetzmässigkeiten bei den Alkali-Chloriden.

Chlornatrium und Chlorlithium sind oberhalb der Concentration  $0,04$  bez.  $0,05$  g.-Aequ./liter von Hittorf und Kuschel in zahlreichen Lösungen untersucht worden. Beide Körper zeigen einen ausgesprochenen Gang der Ueberführung mit wachsender Concentration: Die relative Geschwindigkeit des Chlors wächst, in NaCl wenig, in LiCl erheblich.

Berechnet man nun die *Beweglichkeit*  $v$  des Chlors für

mässige Concentrationen von 0,03<sup>1)</sup> bis 0,5, so findet man dieselbe in Verbindung mit K, Na und Li nahe von gleicher Grösse.

m	KCl			NaCl			LiCl		
	$\lambda$	n	$v_{Cl}$	$\lambda$	n	$v_{Cl}$	$\lambda$	n	$v_{Cl}$
0,03	1107	0,510	565	920	0,615	566	884	0,670	559
0,05	1083	0,510	552	897	0,619	555	811	0,680	551
0,1	1047	0,511	535	865	0,622	538	775	0,695	539
0,5	958	0,512	491	757	0,632	478	661	0,730	483
(1)	918	0,514	(472)	695	0,637	(443)	591	0,739	(437)

m ist der Gehalt,  $\lambda = k/m$  das moleculare Leitvermögen für 18°, n die beobachtete Ueberführungszahl für Chlor,  $v_{Cl} = n \cdot \lambda$  die daraus berechnete „Beweglichkeit“ des Chlors.

Erst bei 0,5 werden die Abweichungen der berechneten drei  $v_{Cl}$  ein wenig grösser, als die Unsicherheit des Rechnungsmaterials erwarten lässt. (Bei 1 übersteigen sie die letztere beträchtlich.)

Man wird mit grosser Wahrscheinlichkeit behaupten dürfen, dass die Gleichheit für stärkere Verdünnungen gewahrt bleibt. Diese Annahme will ich machen und versuchen, wohin dieselbe führt. Es entsteht dann Tab. II.

Tabelle II.

m	KCl				NaCl				LiCl			
	$10^3 \lambda$	n	K	Cl	$10^3 \lambda$	n	Na	Cl	$10^3 \lambda$	n	Li	Cl
0,0001	1213	0,510	594	619	1025	0,604	406	619	942	0,657	323	619
0,0002	1209	0,510	592	617	1022	0,603	405	617	938	0,657	321	617
0,0006	1199	0,510	588	611	1014	0,603	403	611	926	0,660	315	611
0,001	1193	0,510	585	608	1008	0,604	400	608	920	0,661	312	608
0,002	1185	0,510	581	604	998	0,605	394	604	911	0,663	307	604
0,006	1162	0,510	569	593	976	0,607	383	593	889	0,667	296	593
0,01	1147	0,510	562	585	962	0,608	377	585	874	0,669	289	585
0,03	1107	0,510	542	565	920	0,615	354	566	834	0,670	275	559
0,05	1083	0,510	531	552	897	0,619	342	555	811	0,680	260	551
0,1	1017	0,511	512	535	865	0,622	327	538	775	0,695	236	539
0,5	958	0,512	467	491	757	0,632	279	478	661	0,730	178	483
1	918	0,514	446	472	695	0,637	252	443	591	0,739	154	437
3	828	0,514	402	426	528	0,645	187	341	421	0,750	105	316
5	—	—	—	—	398	0,648	140	258	303	0,762	72	231
10	—	—	—	—	—	—	—	—	106	(0,79)	22	84

1) Die kleine graphische Extrapolation von 0,05 bez. 0,04 auf 0,03 ist jedenfalls gestattet.



Die molecularen Leitvermögen  $\lambda$  sind aus meiner Tabelle (Bd. 26, p. 195) entnommen, die ersten, dort von Beobachtungsfehlern naturgemäss etwas stärker beeinflussten Werthe durch Vergleich mit den Nachbarn ausgeglichen.<sup>1)</sup>

Unterhalb  $m = 0,03$  sind also die Beweglichkeiten für Na und Li, sowie die Wanderungszahlen  $n$  des Chlors in Verbindung mit diesen Metallen ein Product der Rechnung aus den bekannten  $\lambda$  und den aus KCl entnommenen Beweglichkeiten des Chlors.

Daraus, dass die berechneten Grössen unterhalb 0,03 sich den beobachteten so gut anreihen (man würde graphisch die Curvenzüge kaum anders fortsetzen, als die Tabelle dies thut), erwächst der gemachten einfachen Annahme über die (nach Ostwald's Bezeichnung) *additive Natur des Leitvermögens* der behandelten Ionen eine weitere Wahrscheinlichkeit, und ich glaube, dass die Tabelle das Wahrscheinlichste enthält, was zur Zeit über die Electrolyse der drei Alkalichloride (bei 18°) ausgesagt werden kann.

Man bemerkt nun leicht ein sehr einfaches gegenseitiges Verhalten der Beweglichkeiten der drei Metalle: in zwei Paaren von gleich starken (verdünnten) Lösungen unterscheiden dieselben sich um eine nahe constante Differenz. Es ist im Mittel, wenn man bis zu  $m = 0,1$  geht,

$$u_K - u_{Na} = 186,$$

$$u_K - u_{Li} = 272.$$

Erst bei  $m = 0,5$  werden die Abweichungen von der Constanz (für Lithium) grösser, als die Unsicherheit des Materials erwarten lässt. Man hat nämlich

$m = 0,0001$	0,0002	0,0006	0,001	0,002	0,006
K - Na 188	187	185	185	187	186
K - Li 271	271	273	273	274	273
$m = 0,01$	0,03	0,05	0,1	0,5	1
K - Na 185	188	189	185	188	194
K - Li 273	267	271	276	289	292

Ich habe früher auf eine sehr einfache Beziehung des Leitvermögens  $k$  vieler Lösungen zu ihrem Gehalt  $m$  aufmerk-

1) Meine Beobachtungen unterhalb 0,0001 sind natürlich für den vorliegenden Zweck nicht genau genug. Dieselben sollten nur zur Orientirung dienen, ob in diesen ersten gelösten Spuren etwas unerwartetes eintritt.

sam gemacht<sup>1)</sup>, die wohl noch nicht hinreichend beachtet worden ist:  $k$  lässt sich auf grosse Strecken, namentlich bei verdünnten Lösungen einwerthiger Salze, nahe darstellen durch

$$k = m(A - B \cdot m^{1/2}),$$

also das moleculare Leitvermögen  $\lambda = k/m$

$$\lambda = A - B \cdot m^{1/2} = A - B \cdot s.$$

$A$  stellt das moleculare Leitvermögen in unendlicher Verdünnung dar (von Ostwald, van't Hoff u. a. mit  $\lambda_\infty$  oder auch  $\mu_\infty$  bezeichnet),  $s = m^{1/2}$  ist die lineare Concentration.

Diese Beziehung lässt sich nun in der hier behandelten Gruppe von Chloriden auch auf die einzelnen Ionen anwenden, und zwar wird nach dem Vorigen der Hinderungsfactor  $B$  für die drei Metalle denselben Werth haben.

Setzt man

$$(1) \quad v_{\text{Cl}} = 629 - 204 \cdot m^{1/2},$$

$$(2) \quad \begin{cases} u_{\text{K}} = 604 - 197 \cdot m^{1/2}, & u_{\text{Na}} = 418 - 197 \cdot m^{1/2}, \\ u_{\text{Li}} = 332 - 197 \cdot m^{1/2}, \end{cases}$$

so kommt man zu der in Tab. III. ausgedrückten sehr befriedigenden Uebereinstimmung mit der Erfahrung.

Tabelle III.

$m$	Cl (Mittel)			K			Na			Li		
	beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.		beob.	ber.	
0	—	629	—	—	604	—	—	418	—	—	332	—
0,0001	619	620	+1	594	595	+1	406	409	+3	323	323	±
0,0002	617	617	±	592	592	±	405	406	+1	321	320	-1
0,0006	611	612	+1	588	587	-1	403	401	-2	315	315	±
0,001	608	609	+1	585	584	-1	400	398	-2	312	312	±
0,002	604	603	-1	581	579	-2	394	393	-1	307	307	±
0,006	593	592	-1	569	568	-1	383	382	-1	296	296	±
0,01	585	585	±	562	562	±	377	376	-1	289	290	+1
0,03	563	566	+3	542	543	+1	354	357	+3	275	271	-4
0,05	553	554	+1	531	531	±	342	345	+3	260	259	-1
0,1	537	534	-3	512	513	+1	327	327	±	236	241	+5
0,5	484	(467)	—	467	(448)	—	279	(262)	—	178	(176)	—
1	446	(425)	—	446	(407)	—	252	(221)	—	154	(135)	—

Unter der Voraussetzung, dass die Beziehung ersten Grades zwischen Beweglichkeit und linearer Concentration für

1) F. K., Wied. Ann. 26. p. 200. 1885.

beliebig grosse Verdünnungen bestehen bleibt, geben also die Zahlen 629 sowie 604, 418, 332 für Cl sowie K, Na, Li den Grenzwert der Beweglichkeit (bei 18°) in unendlicher Verdünnung, ihre Reciproken 159 sowie 166, 239, 301 messen den electrolytischen Reibungswiderstand der genannten Ionen im Wasser. Es ist vielleicht kein Zufall, dass 239 ungefähr das arithmetische Mittel aus 166 und 301 ist.

In den „beobachteten“ Grössen der Tabelle III von  $m = 0,01$  abwärts, wo man Wanderungszahlen ja nicht beobachtet hat, stecken zwei Hypothesen: erstens, dass das Wanderungsverhältniss  $K/Cl$  sich in diesem Gebiet nicht ändert; zweitens, dass Cl in Verbindung mit Na und Li daselbst dieselbe Beweglichkeit besitzt, wie mit K. Diese Annahmen sind nicht willkürlich gemacht, sondern beide von dem Verhalten der Concentrationen oberhalb 0,01 bis gegen 0,5 hin in das Gebiet der grossen Verdünnungen ausgedehnt.

Nun könnte aber doch Jemand, wenn auch kaum die erste, so doch die zweite Hypothese für nicht hinreichend begründet und damit das Vorige überhaupt für eine Speculation ohne Fundament halten. Aus diesem Grunde will ich, von jeder Hypothese unabhängig, noch zeigen, dass thatsächlich alles, was man über die Electrolyse der Alkalichloride in verdünnter Lösung weiss (concentrirte sind von selbst ausgeschlossen), sich mit grosser Annäherung aus den vier einfachen Formeln (1) und (2) p. 394, also mit nur sechs Constanten, ableiten lässt (Tab. IV, f. S.). Dass dies zufällig sein sollte, ist doch sehr unwahrscheinlich.

Bei  $m = 0,5$  und mehr noch bei 1 sind die wirklichen Leitvermögen, am stärksten bei KCl, beträchtlich grösser als die aus den Formeln berechneten. Auffällig ist, dass die Wanderungsverhältnisse in diesen stärkeren Lösungen noch ziemlich gut mit der Rechnung harmoniren.

Wenn man für die grösste Verdünnung alle beobachteten Zahlen ein wenig kleiner findet, als die berechneten, so könnte dies damit zusammenhängen, dass die unvermeidliche Unreinheit des Wassers das Leitvermögen des gelösten Körpers etwas hinunterzudrücken scheint.<sup>1)</sup>

1) F. K., Wied. Ann. 26. p. 191. 1885.

Tabelle IV.

m	KCl				NaCl				LiCl			
	10 <sup>8</sup> . $\lambda$		$\eta$		10 <sup>8</sup> . $\lambda$		$\eta$		10 <sup>8</sup> . $\lambda$		$\eta$	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0	—	1233	—	—	—	1047	—	—	—	961	—	—
0,0001	1213	1215	—	—	1025	1029	—	—	942	943	—	—
0,0002	1209	1209	—	—	1022	1023	—	—	938	937	—	—
0,0006	1199	1199	—	—	1014	1013	—	—	926	927	—	—
0,001	1193	1193	—	—	1008	1007	—	—	920	921	—	—
0,002	1185	1182	—	—	998	996	—	—	911	910	—	—
0,006	1162	1160	—	—	976	974	—	—	889	888	—	—
0,01	1147	1147	—	—	962	961	—	—	874	875	—	—
0,03	1107	1109	0,510	0,510	920	923	0,615	0,613	834	837	0,670	0,676
0,05	1083	1085	0,510	0,511	897	900	0,619	0,616	811	813	0,680	0,681
0,1	1047	1047	0,511	0,510	865	861	0,622	0,620	775	775	0,695	0,699
0,5	958	(915)	0,512	0,510	757	(729)	0,632	0,640	661	(648)	0,730	0,726
1	918	(832)	0,514	0,511	695	(646)	0,637	0,658	591	(560)	0,762	0,759
3	828	(655)	0,512	0,514	528	(469)	0,64	(0,71)	421	(382)	0,79	(0,88)

## 4. Andere Salze.

Da Chlorammonium mit Chlorkalium und da die Bromide und Jodide der Alkalien mit deren Chloriden nahe übereinstimmen, soweit man Wanderungszahlen (Hittorf) bez. Leitvermögen (Ostwald, Walden, Kohlrausch ll. cc.) derselben kennt, so folgt ohne besonderen Nachweis, dass man Beziehungen wie die vorigen an jenen mit ähnlichem Erfolg suchen kann. Es fehlt aber zur Zeit an ausgedehntem Material hierfür.

Wir wollen noch die Probe machen, ob man auf die Nitrate einwerthiger Metalle, soweit man deren Eigenschaften kennt, und auf Kaliumchlorat die an den Alkalichloriden nachgewiesenen additiven Beziehungen ausdehnen kann. Eine angenäherte Geltung derselben folgt aus den von mir früher gezeichneten Curven, aus den Beobachtungen von Ostwald und Walden an Concentrationen von  $\frac{1}{1024}$  bis  $\frac{1}{32}$ , dann für die Silbersalze aus den Zahlen von Loeb und Nernst, allgemeiner auch aus der genäherten Gültigkeit des Gesetzes der unabhängigen Wanderung der Ionen schon für mässig verdünnte Lösungen.

Die nähere Untersuchung wird zeigen, dass man über eine Annäherung überhaupt nicht hinauskommt. Es ist nicht ganz sicher zu entscheiden, ob etwa grössere Fehlerquellen in den Beobachtungen und numerischen Annahmen stecken; aber

vermutlich sind die additiven Beziehungen wirklich hier nur genäherte, bez. sie beschränken sich in grösserer Genauigkeit wohl auf grössere Verdünnungen, als bei den Alkalichloriden.

Ich stelle folgende Zahlen bis zur Concentration  $m = 0,5$  zusammen.

1. *Die Alkalichloride als Ausgangskörper.* Aus den p. 8 aus den Chloriden berechneten Beweglichkeiten der Alkalimetalle, wenn man sie in die molecularen Leitvermögen von Kalium- und Natrium-Nitrat und Kalium-Chlorat<sup>1)</sup> einführt, berechnen sich für die Anionen  $\text{NO}_3$  oder  $\text{ClO}_3$  folgende Beweglichkeiten und Wanderungszahlen des Anions in den Salzen. Neben die letzteren werden die (wenigen) vorliegenden Beobachtungen gesetzt.

Tabelle Va.

<i>m</i>	KNO <sub>3</sub>				Na NO <sub>3</sub>				KClO <sub>3</sub>			
	10°λ	$\vartheta$	$\eta$	ber.	10°λ	$\vartheta$	$\eta$	ber.	10°λ	$\vartheta$	$\eta$	ber.
0,0001	1167	573	0,491	—	970	564	0,582	—	1127	533	0,472	—
0,001	1150	565	0,491	—	952	552	0,580	—	1101	516	0,469	—
0,01	1104	542	0,491	—	907	530	0,584	—	1053	491	0,466	—
0,1	977	465	0,476	0,498	817	490	0,596	0,614	927	415	0,447	0,460
0,5	837	(370)	(0,44)	0,492	694	(415)	(0,62)	0,61	799	(332)	(0,42)	0,43

2. *Silbernitrat als Ausgangskörper.* Von diesem Salz kennt man die Ueberführungszahlen wohl am besten. Ich nehme mit Loeb und Nernst an, dass dieselben sich unterhalb der Concentration  $m = 0,01$  nicht mehr ändern, dass hier also die von Hittorf zwischen  $m = 0,4$  und  $0,02$ , von Loeb und Nernst zwischen  $0,1$  und  $0,01$  übereinstimmend fast constant gefundene Zahl  $n = 0,527$  für  $\text{NO}_3$  bestehen bleibt. Hiermit werden aus den Leitvermögen die Beweglichkeiten für Ag und  $\text{NO}_3$  berechnet.

Alsdann wird wieder der Versuch gemacht, mit diesen

1) F. K., Wied. Ann. 26. p. 194. 1885. —  $\text{KNO}_3$  in starker Verdünnung habe ich neu bestimmt. Die alten Zahlen waren von  $m = 0,0001$  bis 0,1 abnehmend um 3 bis 0,6 Proc. zu gross.  $\text{KNO}_3$  war zufällig der erste in dem damals neuen Apparat untersuchte Körper und die, bereits von Ostwald als zu gross vermatheten Werthe mögen durch zu frisches Platiniren der Electroden beeinflusst gewesen sein.

$v_{\text{NO}_3}$  die Leitfähigkeiten anderer Nitrats zu bestimmen, auch die Ueberführungszahlen der Salpetersäure in diesen Nitraten zu ermitteln.

Tabelle Vb.

$m$	$\text{KNO}_3$				$\text{NaNO}_3$				$\text{AgNO}_3$			
	$10^8 \lambda$	$u$ K	$n$ ber.	$n$ beob.	$10^8 \lambda$	$u$ Na	$n$ ber.	$n$ beob.	$10^8 \lambda$	$n$ beob.	$u$ Ag	$v$ NO <sub>3</sub>
0,0001	1167	599	0,487	—	970	402	0,586	—	1078	0,527	510	568
0,001	1150	588	0,489	—	952	390	0,591	—	1067	0,527	505	562
0,01	1104	568	0,485	—	907	371	0,591	—	1017	0,527	481	536
0,1	977	510	0,478	0,498	817	350	0,572	0,614	887	0,527	420	467
0,5	837	(458)	(0,45)	0,49	694	(315)	(0,55)	0,613	728	0,520	349	379

Wir haben hier also drei Reihen von  $v_{\text{NO}_3}$  erhalten:

	für $m = 0,0001$	0,001	0,01	0,1
aus $\text{KNO}_3$	573	565	542	485
„ $\text{NaNO}_3$	564	552	530	490
„ $\text{AgNO}_3$	568	562	536	467
Mittel =	568	560	536	474

Die Beweglichkeiten von K und Na sind mit den aus den Chloriden berechneten zu vergleichen:

$u_{\text{K}}$ aus KCl	594	585	562	512
„ „ $\text{KNO}_3$	599	588	568	510
Mittel =	596	586	565	511
$u_{\text{Na}}$ aus NaCl	406	400	377	327
„ „ $\text{NaNO}_3$	402	390	371	350
Mittel =	404	395	374	339

Ob und wie weit die Ableitungen zulässig waren, ist nach der Gleichheit untereinanderbeschriebener Zahlen zu beurtheilen. Bis  $m = 0,01$  kommen nur Abweichungen bis etwa 1 Proc. vom Mittel vor, die erklärlich sind; weiterhin übersteigen die Differenzen theilweise das Zulässige.

Die auf beiden Wegen erhaltenen Wanderungszahlen von  $\text{NO}_3$  (Tab. Va u. b) verhalten sich entsprechend. Dass sie bis  $m = 0,01$  sich wenig ändern, ist ein günstiges Zeichen. Auch schliessen sie sowie die  $n_{\text{ClO}_3}$  sich hinreichend an die für  $m = 0,1$  beobachteten  $n$  an (während die Rechnung für 0,1 selbst bereits Fehler bis 4 Proc. ergibt).

Das additive Verhalten der electrolytischen Leitfähigkeit, oder mit anderen Worten die Substitution der Beweglichkeiten



der Ionen ist hiernach bei den Nitraten auf grössere Verdünnungen beschränkt, als bei den Chloriden.

Zu weiteren Prüfungen an einwerthigen Salzen in der Art der vorhergehenden fehlt das Material. Ueber die Grenzwerte der Beweglichkeiten in Silbersalzen vgl. Loeb und Nernst l. c.

Man wird überhaupt das, was über die Wanderungen der einzelnen Ionen in verdünnten Lösungen mit einiger Wahrscheinlichkeit ausgesagt werden kann, hiermit ziemlich erschöpft nennen dürfen.

Es liegen freilich noch Beobachtungen von Hittorf an verdünnter Salzsäure vor; aber dieselben nehmen einen so eigenenthümlichen Verlauf (vgl. Tab. I, p. 387) dass sie zu sonderbaren Schlüssen führen. Die Zahl  $n_{Cl}$  steigt von einem Minimum (0,16 bis 0,17 bei etwa halbnormaler Lösung) mit wachsender Verdünnung wieder an (bis auf 0,21 bei  $m = 0,01$ ). Das würde nun in grosser Verdünnung für Chlor in Verbindung mit Wasserstoff zu Beweglichkeiten gleich 760 führen, gegenüber 620 in Verbindung mit den Alkalimetallen. Hält man hingegen die Versuche in verdünnter Salzsäure für unsicher, den regelmässigen Gang von  $n$  für zufällig und nimmt man also für verdünnte Lösungen den Mittelwerth (0,18) als constant an, so kommen für die Beweglichkeit des Chlor Zahlen heraus, ungefähr wie bei den Alkalichloriden (vgl. Tab. VI p. 403).

Wenn man die letztere Annahme auch für die wahrscheinlichere halten wird, so kann man dieselbe doch nicht als erfahrungsgemäss begründet hinstellen.

Ueber gelöste Basen ist noch weniger sicheres bekannt.

*Mehrwerthige Verbindungen.* Ueber deren Wanderung lässt sich, wie Hittorf's bekanntes Beispiel des Jodcadmiums und ähnlicher Verbindungen zeigt, a priori nichts vermuthen; durch Beobachtung aber ist für verdünnte Lösungen auch hier nichts bekannt. Man kann nun wieder probiren: also z. B. an die beobachteten Wanderungszahlen stärkerer Lösungen anschliessen, oder andererseits aus den Alkalichloriden die Beweglichkeit des Metalls in die Sulfate etc., diejenige des Chlors in die Chloride alkalischer Erden etc. einführen. Auf dem ersteren Wege kommt man zu dem Resultat, dass in verdünnter Lösung die einwerthigen Ionen eine grössere Beweglichkeit in Verbindung

mit zweiwerthigen haben müssten, als untereinander. Das zweite Verfahren führt zu einer starken Veränderlichkeit der Ueberführungszahlen in verdünnten Lösungen.

Beide Folgerungen sind ja nicht ausgeschlossen. Aber dieselben doch gewissermaassen in die Luft hineinzubauen, hat keinen Zweck. Ich will deswegen meine diesbezüglichen Versuche nicht mittheilen.

##### 5. Der parallele Gang der molecularen Leitvermögen einwerthiger Salze.

Bei den verdünnten und mässig concentrirten Lösungen der Alkali-Chloride hatte sich ausser dem Additionssatze noch ergeben, dass die moleculare Leitfähigkeit derselben durch die gleiche Aenderung der Concentration sehr nahe dieselbe Aenderung erfährt. Dass diesem Verhalten die sämmtlichen einwerthigen Salze mit einiger Annäherung sich anschliessen, auch wenn die absoluten Leitvermögen recht verschieden sind, zeigt sich an allen bekannten Beobachtungen. Meine Curven (l. c.) z. B. lassen das ersehen — wobei zu bemerken ist, dass die Curve von  $\text{KNO}_3$  nach der Berichtigung (p. 397) sich viel besser anschliesst, als früher.

Ostwald's<sup>1)</sup> und Walden's Zahlen zeigen zwischen  $m = \frac{1}{1024}$  und  $\frac{1}{64}$  bei den Chloriden, Bromiden, Iodiden auch Fluoriden von Kalium, Natrium und Lithium bis auf Abweichungen, die innerhalb der Beobachtungsfehler liegen, denselben Abfall. Bei den Nitraten, Chloraten und Perchloraten ist der Abfall im Durchschnitt für K etwas grösser, für Li etwas kleiner als für Na, aber nicht regelmässig, und keineswegs um so viel, dass etwa constante Quotienten herauskämen.

Loeb und Nernst sind geneigt (l. c. p. 959), für ihre Beobachtungen an einwerthigen Silbersalzen „innerhalb der Grenzen, welche die Beobachtungsfehler kaum überschreiten“, constante Quotienten anzunehmen. Auch dem kann ich aber nicht zustimmen. Nach dem Gange der Differenzen zu schliessen, sind wohl von ihren längeren Beobachtungsreihen am wenigsten

1) Ich beziehe mich dabei auf die in der Allg. Chemie 2. (1) p. 792 ff. mitgetheilten Zahlen Ostwald's und nicht auf diejenigen in dem dort citirten Aufsätze, welche grossentheils anders lauten.

durch Fehler beeinflusst salpetersaures und pseudocumolsulfonsaures Silber. Ich schreibe die beiden Reihen mit ihren Differenzen und Quotienten untereinander. Die ersteren sind fast constant, die letzteren zeigen einen erheblichen Gang.<sup>1)</sup>

	$m = 0,0008$	$0,0015$	$0,003$	$0,007$	$0,015$	$0,025$
$\text{AgNO}_3 \cdot 10^6 \lambda$	1232	1221	1206	1188	1153	1126
$\text{AgO}_3\text{SC}_6\text{H}_{11}$	896	826	813	791	762	734
Differenz	396	395	393	397	391	392
Quotient	1,474	1,478	1,484	1,501	1,513	1,534

In Ostwald's bekannten Beobachtungen an 44 organischen Natriumsalzen ist ebenfalls „die Zunahme der Leitfähigkeit für gleiche Verdünnung sehr nahe gleich.“<sup>2)</sup> Früher hatte Ostwald vermuthet, dass dieselbe „ein constanter Bruchtheil der Leitfähigkeit zu sein scheint.“<sup>3)</sup>

Die Frage nach dem diesbezüglichen Verhalten ist offenbar von Bedeutung für die Anschauung über das Wesen der Leitung in den gutleitenden Electrolyten. Die letztgenannte Antwort würde in der Auffassung von Arrhenius darauf deuten, dass bei gleicher Verdünnung der Dissociationsgrad verschiedener Electrolyte ungefähr gleich sei. Die andere lässt sich nicht so einfach in die Dissociationstheorie gebräuchlicher Form einpassen. Es ist aber evident, dass sie mit der Erfahrung, wenn auch nicht exact, so doch sehr viel besser stimmt, als die Annahme constanter Quotienten.

Zum Beweise will ich noch ein Beispiel geben, wo dies besonders auffällig ist, nämlich das Natriumacetat<sup>4)</sup>, verglichen mit Kaliumacetat, Chlornatrium und Chlorkalium.

1) Ihre Reihe für  $\text{AgNO}_3$  stimmt mit der meinigen erheblich besser, als nach dem von ihnen gegebenen Vergleich. Ich habe meine Reihe auf die Concentrationen und die Temperatur bei Loeb und Nernst reducirt und die Abweichungen überall kleiner als  $\frac{1}{2}$  Proc. und ihre Quadratsumme sechsmal kleiner gefunden, als dort herauskommt.

2) Ostwald, Allg. Chemie 2. (1) p. 693. 1893. Ich füge hinzu, dass auch diese Beobachtungen sich nach der Formel  $\mu = \mu_\infty - B \cdot m^{1/2}$  nahe darstellen lassen, wobei also  $B$  eine gemeinsame Constante ist.

3) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Ch. 1. p. 105. 1887.

4) Der Zweck der Beobachtungen war eine Untersuchung des Temperatureinflusses und ich will die Zahlen (f. S.) nicht für sehr genau ausgeben. Sie genügen aber für die vorliegende Vergleichung. Dazu bemerke ich, dass ich die Angabe von Arrhenius (Zeitschr. f. phys. Ch. 4. p. 99. 1889), dass der Temperaturcoefficient schon bei sehr grosser

	$m = 0,0002$	0,001	0,01	0,1	0,5
KCl $10^8 \lambda$	1209	1193	1147	1047	958
NaCl	1022	1008	962	865	757
KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	929	919	879	784	671
NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	713	696	656	573	462
Differenz gegen KCl	496	497	491	474	496
" " NaCl	309	312	306	292	295
" " KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	216	223	223	211	209

Unter den Verbindungen einwerthiger mit zweiwerthigen Ionen findet sich der *beiläufige* Parallelismus von  $\lambda$  zum grossen Theil bekanntlich ebenfalls. Zahlenvergleichen ergeben denselben aber viel unvollkommener. Bei den Alkalisulfaten z. B. kommen eher constante Quotienten, als constante Differenzen heraus. Walden's Magnesiumsalze verhalten sich sehr unregelmässig ungleich, sowohl diejenigen mit einbasischen, wie noch vielmehr diejenigen mit zweibasischen Säuren, wo z. B. einmal zu einem doppelt so grossen Leitvermögen eine halb so grosse Differenz gehört.

Als interessant zu erwähnen ist hier aber noch Ostwald's Regel, dass der Abfall bei Natriumsalzen genähert der Werthigkeit der Säure proportional ist.

#### 6. Die absoluten Geschwindigkeiten einiger Ionen.

Tab. VI vervollständigt bez. verbessert meine früher berechneten Zahlen<sup>1)</sup> nach dem jetzigen Stande der Kenntnisse. Sie enthält die Geschwindigkeiten der Ionen, wenn in der Lösung das Potentialgefälle 1 Volt/cm herrscht.

Die Leitvermögen  $k$  oder  $k/m = \lambda$  sind im Vorigen auf Quecksilber bezogen. Demnach ist 1,063  $k$  auf Ohm bezogen und 1 cm<sup>3</sup> der Lösung hat den Widerstand  $1/(10630.k)$  Ohm. Hierin erzeugt 1 Volt also den Strom 10630. $k$  Amp.

Ein Amp. scheidet 0,001118 g Silber/sec oder allgemein  $0,001118/107,9 = 0,00001036$  g-Aeq./sec aus; der obige Strom also  $0,00001036 \cdot 10630.k = 0,1102.k$  g-Aeq./sec.

1 cm<sup>3</sup> Lösung enthält aber  $m/1000$  g-Aeq. Wenn

Verdünnung steige, nicht bestätigt gefunden habe. Nach meiner Erfahrung hält derselbe sich etwa bis zur Concentration zehntelnormal merklich constant, wenn nicht sogar anfangs eine, allerdings sehr kleine, Abnahme vorhanden ist, und beginnt erst dann langsam zu steigen.

1) F. K., Wied. Ann. 6. p. 201. 1879.

0,1102. $\lambda$  von diesen in 1 sec an den Endflächen frei werden, so ist also die mittlere gegenseitige Geschwindigkeit der Ionen in der Stromrichtung

$$U + V = 0,1102 \cdot \lambda \cdot \frac{1000}{m} = 110,2 \cdot \lambda \frac{\text{cm}}{\text{sec}}.$$

Die Einzelgeschwindigkeiten erhält man mit Hilfe der Hittorf'schen Zahlen

$$U = 110,2 \cdot \lambda \cdot (n - 1) = 110,2 \cdot u \quad \text{für das Kation,}$$

$$V = 110,2 \cdot \lambda \cdot n = 110,2 \cdot v \quad \text{für das Anion,}$$

wo  $u$  und  $v$  die auf Quecksilber bezogenen „Beweglichkeiten“ bedeuten.

Tabelle VI.

Ionengeschwindigkeiten für die Scheidungskraft 1 Volt/cm bei 18°,  
ausgedrückt in  $10^{-6}$  cm/sec.

$m$	KCl			NaCl			LiCl			HCl		
	$U+V$	$U$	$V$	$U+V$	$U$	$V$	$U+V$	$U$	$V$	$U+V$	$U$	$V$
0	1350	660	690	1140	450	690	1050	360	690	3900	(3200)	(700)
0,0001	1335	654	681	1129	448	681	1037	356	681	—	—	—
0,001	1313	643	670	1110	440	670	1013	343	670	3830	(3140)	(690)
0,01	1263	619	644	1059	415	644	962	318	644	3760	(3080)	(680)
0,03	1218	597	621	1013	390	623	917	298	619	3710	(3040)	(670)
0,1	1153	564	589	952	360	592	853	259	594	3570	(2927)	(643)
0,3	1088	531	557	876	324	552	774	217	557	3400	(2788)	(612)
1	1011	491	520	765	278	487	651	169	482	3061	(2510)	(551)
3	911	442	469	582	206	376	463	115	348	2217	1774	443
5	—	—	—	438	153	285	334	80	254	1563	1188	375
10	—	—	—	—	—	—	117	25	92	661	410	251

$m$	$\text{AgNO}_3$			$\frac{1}{2} \text{BaCl}_2$			$\frac{1}{2} \text{CaCl}_2$			$\frac{1}{2} \text{CdJ}_2$		
	$U+V$	$U$	$V$	$U+V$	$U$	$V$	$U+V$	$U$	$V$	$U+V$	$U$	$V$
0	1200	570	630	1270	—	—	1220	—	—	—	—	—
0,0001	1188	562	626	1240	—	—	1190	—	—	—	—	—
0,001	1176	555	621	1202	—	—	1147	—	—	1010	—	—
0,01	1120	529	591	1108	—	—	1063	—	—	670	—	—
0,03	1064	502	562	1034	403	631	993	—	—	475	190	285
0,1	977	462	515	948	366	582	905	290	615	306	74	232
0,3	861	409	452	852	321	531	816	258	558	214	16	198
1	699	351	348	725	261	464	697	216	481	156	—16	172
5	493	271	222	536	177	359	510	148	362	99	—27	126
3	385	—	—	—	—	—	367	97	270	—	—	—
							110	23	87	—	—	—

<i>m</i>	$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$			$\frac{1}{2} \text{CuSO}_4$			$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$			$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{CO}_3$		
	<i>U</i> + <i>V</i>	<i>U</i>	<i>V</i>	<i>U</i> + <i>V</i>	<i>U</i>	<i>V</i>	<i>U</i> + <i>V</i>	<i>U</i>	<i>V</i>	<i>U</i> + <i>V</i>	<i>U</i>	<i>V</i>
0	1400	(700)	(700)	1240	—	—	4100	—	—	1580	—	—
0,0001	1377	(691)	(686)	1169	—	—	—	—	—	—	—	—
0,001	1329	(667)	(662)	1046	—	—	3690	—	—	1388	—	—
0,01	1209	(607)	(602)	743	—	—	3150	—	—	1193	—	—
0,03	1110	557	553	591	218	373	2760	2180	580	1089	755	334
0,1	988	496	492	462	167	295	2301	1818	483	968	607	361
0,3	870	436	434	363	126	237	2125	1700	425	864	498	366
1	740	370	369	265	80	185	2037	1691	346	727	413	314
3	—	—	—	165	43	122	1707	1417	290	569	340	229
5	—	—	—	—	—	—	1388	1125	263	444	273	171
10	—	—	—	—	—	—	716	523	193	186	126	60
20	—	—	—	—	—	—	154	92	62	—	—	—
30	—	—	—	—	—	—	33	—	—	—	—	—

Die  $\lambda$ , aus denen  $U + V$  berechnet ist, sind aus meinen Tabellen<sup>1)</sup>, für  $\text{CdJ}_2$  aus denen von Grotrian und Werschoeven und für  $\text{CaCl}_2$  aus einer Beobachtung von Hrn. Mac Gregory für  $18^\circ$  entnommen.

Die geklammerten Werthe unter  $\text{HCl}$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  sind unter der nicht bewiesenen Annahme berechnet, dass die Ueberführungszahlen der verdünnten Lösung constant sind (0,18 und 0,498). Die Geschwindigkeit des Kaliums würde hiernach in Verbindung mit  $\text{SO}_4$  grösser sein, als mit  $\text{Cl}$  etc., während sie in concentrirter Lösung kleiner und für 0,01 ebensogross wäre. Ich wiederhole, dass die Annahme zu Grunde liegt, das Wasser wirke nicht mit.

Sämmtliche Geschwindigkeiten nehmen mit wachsender Concentration ab, nur bei  $\text{K}_2\text{CO}_3$  kommt nach den Ueberführungszahlen von Kuschel heraus, dass  $V_{\text{CO}_2}$  bei etwa  $m = 0,2$  ein Maximum habe. Kuschel's Zahlen liegen auf einer regelmässig verlaufenden Curve und seine immer doppelt ausgeführten Analysen stimmen gut untereinander. Das Resultat ist ein Unicum.

1) F. K., Wied. Ann. 26. p. 195. 1885. Andere  $U + V$  kann man aus den ebendort oder den in Ostwald's Allg. Chemie (1), 2. p. 722 ziemlich vollständig gegebenen Zahlen durch Multiplication mit 110,2 berechnen. Im letzteren Falle aber hat man die auf das Molecul bezogenen  $\mu$  der zweiwerthigen Verbindungen zuerst durch 2 zu dividieren.



## 7. Grenzwerte für unendliche Verdünnung.

Die Anfangswerte für  $m = 0$  (Tab. VI) habe ich so gut wie möglich graphisch und im Anschluss an die Formeln (1) und (2) (p. 394) extrapolirt. Vermuthlich sind diejenigen für die einwerthigen Salze nahe richtig, die für mehrwerthige lassen sich weniger verbürgen. Schwefelsäure und Kaliumcarbonat können nur geschätzt werden (unter der Annahme, dass die bekannte anfängliche Depression eine secundäre Erscheinung ist).

Um der Vollständigkeit willen sollen einige andere Körper mit den Werthen, die ich für die wahrscheinlichsten halte, angereicht werden (Tab. VII). Da, wo Andeutungen über das Wanderungsverhältnis vorliegen, zerlege ich in die Bewegung der beiden Ionen.

Die ersten Spalten beziehen sich auf  $Hg = 1$ . Die anderen geben die absolute Geschwindigkeit der Ionen gemäss § 6.

Angereicht sind die Ostwald'schen Bestimmungen für die Natriumsalze der Fettsäuren. Ich habe die Grenzwerte aus den Gehalten  $m = \frac{1}{1024}, \frac{1}{512}, \frac{1}{256}, \frac{1}{128}, \frac{1}{64}$  durch Addition der Zahlen 3, 4,5, 6,4, 8,2, 10,2 zu den einzelnen  $\mu \cdot 10^7$  abgeleitet. Ostwald (Allg. Chemie 2 (1) p. 693) gibt als ungefähre Correctionen 2, 4, 6, 8, 10. Die obigen, dem gleichmässigen Abfall von  $\mu$  mit  $m^{1/2}$  angepasst, sind wohl etwas genauer und in der That wird durch sie die Uebereinstimmung der Einzelwerte eine recht gute. (Vielleicht sollte man alle Correctionen noch um 1 erhöhen.) Der Mittelwerth ist dann von den Ostwald'schen  $25^\circ$  durch Division mit  $(1 + 0,0250 \cdot 7)$ , welche Correction ich für Natriumacetat fand, auf  $18^\circ$  reducirt worden.

Ferner macht Tab. VII Gebrauch von einigen Silber-salzen der Hrn. Loeb und Nernst (l. c. Tab. V und VIII). Die Verfasser haben ihre Beobachtungen bis  $m = 0,0008$  hinunter mit Hilfe meiner Beobachtungen an Silbernitrat auf den Grenzwert reducirt. Dabei haben sie für  $AgNO_3$  1075 genommen. Statt dessen möchte ich 1090 vorziehen. Die Curve scheint an einer anfänglichen Depression zu leiden, welche vielleicht an Silbersalzen leicht eintritt.<sup>1)</sup> Ich habe mir also

1) Hr. Mac Gregory hat an Silberacetat sogar dieselbe Erscheinung wie an Säuren und Basen gefunden.

erlaubt, die Werthe von Loeb und Nernst um  $\frac{1}{70}$  zu vergrössern.

Tabelle VII.

Grenzwerte für unendliche Verdünnung bei 18°.  
(\* nach Loeb und Nernst; o nach Ostwald.)

	$\left(\frac{k}{m}\right)_o$ od. $\lambda_\infty$	$u_o$	$v_o$	$U_o + V_o$	$U_o$	$V_o$
	$10^{-7} \times$	$10^{-7} \times$		$10^{-5} \times$	$10^{-5} \times$	
KCl	123	60	63	135	66	69
NaCl	103	41	62	114	45	69
LiCl	95	33	62	105	36	69
NH <sub>4</sub> Cl	122	60	62	134	66	68
HCl	353	290	63	390	320	70
KJ	123	60	63	135	66	69
KNO <sub>3</sub>	118	60	58	130	66	64
NaNO <sub>3</sub>	98	40	58	108	44	64
AgNO <sub>3</sub>	109	52	57	120	57	63
HNO <sub>3</sub>	350	(290)	(60)	385	(320)	(65)
KClO <sub>3</sub>	115	(61)	(54)	127	(67)	(60)
KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	94	63	31	103	69	34
NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	73	41	32	80	45	35
KOH	222	58	165	245	64	181
NaOH	201	36	165	221	40	181
*AgClO <sub>3</sub>	103	51	52	113	57	57
*AgClO <sub>4</sub>	106	52	54	117	57	60
*AgC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	83	53	30	92	58	34
*AgC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> SH <sub>11</sub>	73	52	21	80	57	23

	$\lambda_\infty$	$U_o + V_o$		$\lambda_\infty$	$U_o + V_o$
	$10^{-7} \times$	$10^{-5} \times$		$10^{-7} \times$	$10^{-5} \times$
$\frac{1}{2}$ BaCl <sub>2</sub>	115	127	$\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	374	410
$\frac{1}{2}$ CaCl <sub>2</sub>	111	122	$\frac{1}{2}$ K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	142	158
$\frac{1}{2}$ ZnCl <sub>2</sub>	104	115	$\frac{1}{2}$ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	116	128
$\frac{1}{2}$ Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	112	124	$\frac{1}{2}$ NaCHO <sub>2</sub>	85,8	94,5
$\frac{1}{2}$ K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	127	140	$\frac{1}{2}$ NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	74,9	82,4
$\frac{1}{2}$ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	107	118	$\frac{1}{2}$ NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	71,5	78,7
$\frac{1}{2}$ Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98	108	$\frac{1}{2}$ NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	68,4	75,3
$\frac{1}{2}$ MgSO <sub>4</sub>	108	119	$\frac{1}{2}$ NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	66,7	73,4
$\frac{1}{2}$ ZnSO <sub>4</sub>	108	119	$\frac{1}{2}$ NaC <sub>2</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	65,6	72,2
$\frac{1}{2}$ CuSO <sub>4</sub>	112	124			

Die verschiedenen für dasselbe einwerthige Element erhaltenen Beweglichkeiten stimmen, der unabhängigen Wanderung Genüge leistend, hinreichend mit einem Mittelwerthe (Tab. VIII). Ueber die zweiwerthigen Elemente wird man ohne die directe Kenntniss der Hittorf'schen Zahl für sehr

verdünnte Lösungen nicht wagen dürfen, etwas auszusagen. Auffällig ist die ungefähr gleiche Differenz der Sulfate von K, Na, Li und der Chloride oder Nitrate, welche  $v_0 = 66$  für  $\frac{1}{2} \text{SO}_4$  anzeigen würde. Dass  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HCl}$  damit nicht stimmt, kann an der Unsicherheit der Ableitung von deren Grenzwerten liegen. Letztere könnte auch für die Carbonate die grössere Abweichung bedingen.

Aber man darf sich nicht verhehlen, dass man sich bei den mehrwerthigen Körpern einstweilen auf einem ganz hypothetischen Gebiet befindet.

*Die electrolytische Reibung in mechanischem Maass.* Meine früher gegebenen Zahlen (l. c. p. 206) werden ebenfalls durch die neuen Werthe des Ohm und des electrochemischen Aequivalents und, in verdünnten Lösungen, durch deren jetzt besser bekannte Leitfähigkeiten abgeändert.

Der Strom 1 Amp. gibt 0,00001036, der Strom 1 C. G. S. also 0,0001036 g-Aequ./sec., d. h. mit 1 g-Aequ. wandert die Electricitätsmenge  $1/0,0001036 = 9653$  C.G.S. Durch das Potentialgefälle Volt/cm wird die Geschwindigkeit  $U$  bewirkt, durch das Gefälle 1 C. G. S. also  $10^{-8} U$ . Nach dem Ohmschen Gesetz gehört zur Geschwindigkeit 1 cm/sec., also das Gefälle  $10^8/U$  C. G. S.

Die auf 1 g-Aequ. ausgeübte Kraft beträgt dann

$$P_A = 9653 \cdot 10^8 \frac{1}{U} \text{ Dyn. oder } \frac{9653 \cdot 10^8}{980600} \cdot \frac{1}{U} = 984000 \cdot \frac{1}{U} \text{ Kg-Gw.}$$

Auf jedes Gramm wird also, wenn  $A$  das Aequivalentgewicht des Ions ist, die Kraft ausgeübt

$$P_1 = 9653 \cdot 10^8 \frac{1}{A \cdot U} \text{ Dyn.} = 984000 \frac{1}{A \cdot U} \text{ Kg-Gew.}$$

Diese Kräfte werden also gefordert, wenn das Ion sich mit der Geschwindigkeit 1 cm/sec bewegen soll. Z. B. auf 1 g Kalium in verdünnter Lösung ( $A = 39,1$   $U_0 = 0,00066$ )  $984400/(39,1 \cdot 0,00066) = 38 \cdot 10^6$  kg-Gew. (Früher hatte ich  $48 \cdot 10^6$  berechnet.)

$u_0$  ist die auf Quecksilber bezogene Beweglichkeit,  $U_0$  die absolute Geschwindigkeit für das Gefälle Volt/cm; beide für unendliche Verdünnung, abgeleitet aus Tab. VII. Daneben stehen  $P_A$  und  $P_1$ .

Tabelle VIII.

Beweglichkeit und electrolytischer Reibungscoefficient einiger Ionen  
in unendlicher Verdünnung bei 18°.

	Hg = 1	$\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	Kg-Gewichte	
	$u_0 = 60 \cdot 10^{-7}$	$U_0 = 66 \cdot 10^{-5}$	$P_A = 15 \cdot 10^8$	$P_1 = 38 \cdot 10^8$
K				
Na	41	45	22	95
Li	33	36	27	390
NH <sub>4</sub>	60	66	15	83
Ag	52	57	17	16
H	290	320	3,1	310
Cl	$v_0 = 63 \cdot 10^{-7}$	$V_0 = 69 \cdot 10^{-5}$	14	40
J	63	69	14	11
NO <sub>3</sub>	58	64	15	25
ClO <sub>3</sub>	52	57	17	21
ClO <sub>4</sub>	54	60	16	16
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SH <sub>11</sub>	21	23	43	21
CHO <sub>2</sub>	44	49	20	44
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	33	36	27	46
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	30	33	30	41
...	...	...	...	...
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	24	26	38	33
OH	165	182	5,4	32

Strassburg, August 1893.

## 2. Ueber die Emission erhitzter Gase; von F. Paschen.

(Hierzu Taf. IX.)

Es ist bisher viel häufiger versucht und gelungen, Gase durch electriche Entladungen zur Emission zu bringen, als durch eine Erhitzung. Die wenigen Versuche, welche über die Emission von heissen Gasen angestellt sind, können theilweise nicht als beweisend angesehen werden, theilweise ergeben sie durchaus kein negatives Resultat.

Die Versuche von Hittorf<sup>1)</sup> und Siemens<sup>2)</sup> beschäftigen sich mit einem glühenden Gasbehälter von einigen Centimetern (Hittorf) oder  $2\frac{1}{2}$  m (Siemens) Länge. In beiden Fällen konnte kein Leuchten der Gase in den Behältern wahrgenommen werden. Bei Hittorf befand sich Luft in einer Platinröhre, die im Bunsenbrenner erhitzt ward, also höchstens eine Temperatur von ca.  $1400^{\circ}$  C. hatte. Siemens benutzte einen heisseren Ofen, der mit Luft und ausserdem noch mit Verbrennungsgasen (Kohlensäure und Wasserdampf) angefüllt war.

Es war aber auch gar nicht zu erwarten, dass ein Leuchten wahrnehmbar wurde, bei Hittorf's Versuch nicht, da, wie Hittorf selbst bemerkt, bei so dünnen Gasschichten auch keine Absorption bemerkbar ist. Nach Versuchen von Egoroff<sup>3)</sup>, Janssen<sup>4)</sup> und Liveing und Dewar<sup>5)</sup> ist die Absorption des Sauerstoffs in der Luft (Bande *A* im Sonnenspectrum) bei ocularer Beobachtung des Spectrums erst in Luftschichten von etwa 80 m Dicke bemerkbar. Reiner Sauerstoff unter Atmosphärendruck documentirt sich so nach Liveing und Dewar erst bei Schichten von 18 m Dicke.

Siemens hätte in seinem Versuch vielleicht etwas er-

1) W. Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 587. 1879 u. 19. p. 73. 1883.

2) W. Siemens, Wied. Ann. 18. p. 311. 1883.

3) Egoroff, Compt. rend. 101. p. 1044. 1885.

4) Janssen, Compt. rend. 101. p. 649. 1885; 102. p. 1352. 1886.

5) Liveing u. Dewar, Phil. Mag. p. 286. 1888; Proc. Roy. Soc. 46. p. 222. 1889.

halten können, wenn er unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln und mit empfindlichen Apparaten im Spectrum beobachtet hätte. Bezüglich des Sauerstoffs ist es sehr wohl denkbar, dass das Auge dies Gas nicht sieht, wenn es schwach beispielsweise mit der Farbe der langen Wellen der Banden *A* und *B* leuchtet. Die brechbareren Banden des *O*-Spectrums treten nach Liveing und Dewar in der Absorption schwerer auf, wären also auch in der Emission erst bei höheren Temperaturen resp. dickeren Schichten oder grösserer Dichte <sup>1)</sup> zu erwarten.

Weiter ist zu berücksichtigen, dass der dem Auge zugängliche Spectralbezirk doch nur ein sehr kleiner ist, und dass infolgedessen damit, dass man die Gase nicht leuchten sieht, noch nicht bewiesen wird, dass sie nicht emittiren. Hittorf und Siemens haben aus ihren Versuchen einen solchen Schluss auch nicht gezogen. Doch werden diese älteren Versuche in allerneuester Zeit fast in solchem Sinne citirt.

Das Einzige, was man aus diesen Versuchen schliessen darf, ist das, dass Gase, wie Stickstoff, Sauerstoff, Kohlen säure und Wasserdampf bei höheren Temperaturen (bis 1500° C.) und in Schichten von Atmosphärendruck und einigen Decimetern resp. Centimetern Dicke für Wellenlängen, die dem Auge zugänglich sind, eine so geringe Emission besitzen, dass diese als Gesamtemission beobachtet, unmerklich ist. Schlüsse bez. des Phosphorescenzcharakters des Flammenlichtes, die Hittorf an seinen Versuch knüpft, sind wohl auf Grund nur dieses Versuches unberechtigt, weil Hittorf nicht dasselbe Gas, welches im Brenner leuchtet, in seiner Röhre hatte.

Bezüglich erhitzter Metaldämpfe kommt Hr. Pringsheim <sup>2)</sup> in zwei neuen Abhandlungen zu dem Schlusse, dass die „charakteristische“ Emission der Dämpfe durch eine blosse Erhitzung nicht hervorgebracht werden könne, sondern dass sich in allen Fällen, wo sie beobachtet wird, chemische Processe angeben lassen, welche geeignet sein sollen, die Emission zu erzeugen. Unter dem „charakteristischen“ Spectrum oder dem „Spectrallicht“ scheint Hr. Pringsheim nur

1) Die Intensität dieser Banden soll nach Janssen in der Absorption mit dem Quadrat der Dichte wachsen.

2) E. Pringsheim, Wied. Ann. 45. 428. 1892; 49. p. 347. 1893.



die gewöhnlich beobachteten Metalllinien zu verstehen z. B. beim Natrium die *D*-Linien. Die Pringsheim'sche Anschauung hätte aber keinen Sinn, wenn wir darunter etwas Anderes, als irgend ein discontinuirliches Spectrum verstehen sollten.

Mir scheint, dass die bisher von Hrn. Pringsheim beigebrachten Versuche weiter nichts beweisen, als dass chemische Processe, wie z. B. Reductionsvorgänge häufig sehr geeignet sind, die Emission zu verstärken. Dies ist nach vielen diesbezüglichen Versuchen von Lockyer<sup>1)</sup> und Liveing und Dewar<sup>2)</sup> schon bekannt. Da die Temperatur des Ofens bei Hrn. Pringsheim höchstens diejenige der Bunsenflamme war, wahrscheinlich aber niedriger, so kann man sich eigentlich nicht wundern, wenn man hier erst eine reducirende Atmosphäre schaffen muss, wie sie im Brenner vorhanden ist, um kräftige Spectralreactionen zu erhalten.

Ob Hr. Pringsheim für den Metaldampf, der sich bei Natrium z. B. schon unterhalb der Rothgluth bildet und bei etwas höherer Temperatur ein charakteristisches Bandenspectrum gibt, auch chemische Processe als Ursache ansieht, sagt er nicht; doch kann Hr. Pringsheim seine Anschauung nur aufrecht erhalten, wenn er auch hierfür einen chemischen Process annimmt. Das continuirliche Spectrum des rothglühenden<sup>3)</sup> Lithiumdampfes (p. 354 in der zweiten Abhandlung) sieht er dagegen wohl als Folge der Temperatur an.

Wenn ich Hrn. Pringsheim recht verstehe, so ist seine Meinung die, dass Gase oder Dämpfe durch blosse Erhitzung wohl ein continuirliches Spectrum emittiren können, dass aber erst chemische oder electriche Vorgänge nöthig sind, um die charakteristischen Schwingungen der Atome im Molecül hervorzurufen oder hervortreten zu lassen, welche sich als Linien oder Banden im Spectrum documentiren.

Für sehr dichte Dämpfe und einige Flammen, die unter besonderen Umständen brennen, ist es bekannt und auch wohl

1) Lockyer, Studium zur Spectralanalyse. Leipzig 1879. p. 68. Hier weist Lockyer auf die Nothwendigkeit der Anwesenheit von H hin, wenn man durch Erhitzung in einem Ofen z. B. Na zur Emission bringen will; das Na verschwindet sonst eben durch Oxydation.

2) Liveing u. Dewar, Proc. Roy. Soc. 27. p. 132. 1878; 99. 1879.

3) P. 355 wird dieser Dampf als „weissglühend“ bezeichnet.

zu erklären, dass bei ihnen ein continuirliches Spectrum entstehen kann. Abgesehen hiervon ist nie ein continuirliches Spectrum bei Gasen beobachtet. Es ist ferner nicht einzusehen, warum bei Gasen unter dem Einflusse der Temperatur allein die Atome in den Moleculen die für sie charakteristischen Schwingungszustände (die für sie doch die leichtesten sein müssten), nicht annehmen sollen; und man sollte glauben, dass durch chemische und electriche Vorgänge eher eine Complication dieser Schwingungen herbeigeführt werde.

Da über die Art der Emission der Gase unter dem Einflusse der Temperatur allein bisher keine Beobachtungen vorlagen, fehlte das experimentum crucis für die Pringsheim'sche Auffassung. Doch muss seine Anschauung fallen, sobald für irgend ein Gas beobachtet wird, dass es allein infolge seiner Temperatur ein discontinuirliches Spectrum gibt.

Dafür, dass Gase durch chemische Einflüsse zur Emission eines discontinuirlichen Spectrums gelangen, führt Hr. Pringsheim die Flammen als Beispiel an. Bezüglich des bläulich oder anders gefärbten Flammenlichtes ist es wohl sicher, dass diese Anschauung, die von Hittorf<sup>1)</sup>, E. Wiedemann<sup>2)</sup> und H. Ebert<sup>3)</sup> u. a. ausgesprochen ist, die richtige ist. Der einzige Beweis dafür, dass dieses Licht eine Phosphorescenzerscheinung ist, hervorgerufen durch den chemischen Process (Chemiluminescenz), scheint mir indessen nur der zu sein, dass man Flammen kennt, z. B. die  $CS_2$ -Flamme, in welchen dünne Drähte nur auf ca.  $150^\circ C.$ <sup>4)</sup> erhitzt werden, und welche trotzdem ein reichliches und darunter sogar blaues Licht ausstrahlend. Zwingend scheint mir aber auch dieser Beweis nicht, da die leuchtenden Moleküle trotzdem eine sehr hohe Temperatur haben könnten.

Aber dies ist nicht die einzige Emission der Flammen. Sie erscheint sogar geringfügig gegenüber derjenigen, welche Hr. W. H. Julius<sup>5)</sup> entdeckt und untersucht hat, und welche

1) W. Hittorf, l. c.

2) E. Wiedemann, 37. p. 215. 1888.

3) H. Ebert, Sitzungsber. Phys.-Med. Soc. Erlangen 21. p. 6. 1889; Eder's Jahrb. f. Photogr. u. Reprod. 5. p. 592. 1891.

4) E. Pringsheim, Wied. Ann. 45. p. 440. 1892.

5) W. H. Julius, Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase. Berlin 1890.

in einem discontinuirlichen Spectrum im Ultraroth besteht. Hier findet sich bei Weitem die grösste Energie der Flammenstrahlung vor. Hr. Julius fasst als Ursache dieser Emission ebenfalls den chemischen Process auf, der die charakteristischen Schwingungsperioden geweckt habe. Aber er hat hierfür keinen weiteren Beweis, als den, dass er diese Emission bei den Flammen findet. Auch Hr. Pringsheim citirt diese Emission als Beispiel einer chemischen Strahlung. Ich werde im Folgenden zeigen, dass dieses Beispiel nicht richtig ist, und dass gerade bei den Flammen, bei denen ein so lebhafter chemischer Process stattfindet, die Hauptemission diesem chemischen Process gar nicht unmittelbar entstammt, oder, dass dieser chemische Vorgang für die Hauptemission der Flammen von so untergeordneter Bedeutung ist, dass dieselbe Emission in ungeschwächtem Maasse bestehen bleibt, wenn man den chemischen Process ganz beseitigt.

Bezüglich der Gesamtemission der Gase durch eine reine Temperaturerhöhung sind nur wenige Versuche bekannt. Tyndall<sup>1)</sup> fand, dass Kohlensäure, Kohlenoxyd und mehrere andere Gase eine mit der Thermosäule bemerkbare Strahlung aussenden, wenn sie nur um eine rothglühende Metallkugel gestrichen und hierdurch erhitzt sind. Für Luft, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff erhielt er unmerkliche Ausschläge.

Durch diese Versuche ist erwiesen, dass erhitzte Gase emittiren. Es fragt sich nur, welcher Art die ausgesandte Strahlung ist.

Auch W. Siemens<sup>2)</sup> theilt einen Versuch mit, der die Wärmestrahlung heisser Gase beweist. Er erhält an einer Thermosäule eine Temperaturerhöhung, wenn er sie auf den Strom von Verbrennungsgasen richtet, die von einem Gasbrenner aufsteigen. Da die Strahlung dieser im Vergleich zu der eines in den Gaststrom gehaltenen Platindrahtes sehr geringfügig war, hält Siemens es nicht für ausgeschlossen, dass bei seinem Versuche im Ofen auch Lichtstrahlung ausgesandt werde, die nur zu gering sei, um wahrgenommen zu werden. Uebrigens kann man bei dem Siemens'schen Versuche bez. der Wärmestrahlung der Verbrennungsgase nicht

1) J. Tyndall, Die Wärme als Art der Bewegung. p. 398. 1875.

2) W. Siemens, Wied. Ann. 18. p. 312. 1883.

wissen, ob der chemische Process völlig ausgeschlossen war, da diese Emission der Gase in der Flamme durch chemische Vorgänge angeregt sein und dann in den Verbrennungsgasen noch nachklingen könnte.

Hr. Hutchins<sup>1)</sup> erhält in einer neuen Arbeit Ausschläge an einer Thermosäule, wenn er vor ihr einen ca. 100° C. heissen Luftstrom aufsteigen lässt. Er sichtet weiter diese Strahlung durch verschiedene Substanzen und findet, dass es sehr grosse Wellen seien, aus denen sich diese Strahlung zusammensetze. Einen Versuch, diese geringe Strahlung in ein Spectrum auszubreiten und so zu untersuchen, hält er für aussichtslos.

Es sollen im Folgenden Versuche beschrieben werden, in denen dieses Spectrum dargestellt und untersucht wird. Es zeigte sich dabei für einige Gase, dass sie allerdings durch blosse Temperaturerhöhung zur Emission des für sie charakteristischen discontinuirlichen Spectrums gebracht werden können.

#### Die Versuchsanordnung.

Die benutzte Spectralanordnung bestand aus einem Flussspathprisma *P* (Fig. 1) von 4,8 cm Kantenlänge, welches mir die Firma Zeiss in Jena aus ihrem Flussspathmateriale mit dankenswerther Bereitwilligkeit hat anfertigen lassen. Zwei Hohlspiegel *S*<sub>1</sub> und *S*<sub>2</sub> dienen dazu, das Spectrum darzustellen. Der Strahlengang des Lichtes, welches vom Spalt *s* kommt, ist in der Figur gezeichnet. Ein Linearbolometer *B* prüft das Spectrum. Die ganze Anordnung befindet sich auf einem Spectralapparate von Schmidt und Hänsch, der die Ablesungen bis auf 5" genau angibt. Eine automatische Vorrichtung *V* hält das Prisma immer im Minimum der Ablenkung, wenn es für irgend eine Wellenlänge so justirt ist. Die Hohlspiegel haben eine Oeffnung von 9 cm und eine Brennweite von 20 cm und sind durch Versilbern und Poliren von Concaylinsen hergestellt. Ich ziehe die Spiegel den Linsen vor, weil man mit ihnen eine Focusdifferenz vermeidet und grössere Lichtstärke hat.

1) C. C. Hutchins, Am. Journ. of. Sc. III (5) 43. p. 357. 1892.

Das Bolometer war ähnlich den Langley'schen angeordnet, nur dass die Hartgummidose mit den feinen Widerständen zunächst von einer dickeren Metalldose umgeben war. Die empfindlichen Widerstände bestanden in zwei einzelnen Streifen aus Platin, welche über der Petroleumlampe berusst waren. Sie hatten in dem vorzugsweise benutzten Bolometer eine Länge von 7 mm, eine Breite von 0,25 mm und eine Dicke von  $\frac{1}{2000}$  mm. Sie waren aus dem Lummer-Kurlbaum'schen Platinsilberblech<sup>1)</sup> geschnitten und hatten je einen Widerstand von 8 Ohm. Die Erwärmung dieser dünnen Streifen unter dem Einfluss einer Strahlung ist nach 2" völlig beendet, wie ich mit einem Galvanometer fand, welches so rasch gedämpft war, dass es 2" nach Beginn eines Ausschlages wieder vollständig zur Ruhe gekommen war. Wenn dieses Galvanometer mit dem beschriebenen Bolometer verbunden ward, und eine Strahlung auf den empfindlichen Bolometerstreifen fiel, befand sich die Nadel des Galvanometers nach 2" wieder in völliger Ruhe und veränderte diese ihre Einstellung nachträglich nicht mehr.

Zu einigen Versuchen benutzte ich ein zweites Bolometer, dessen empfindliche Theile aus platt gewalzten Wollastondrähten bestanden, die etwa 0,038 mm breit waren. Dieses Bolometer hatte aber bei gleicher theoretischer Temperaturempfindlichkeit eine geringere Strahlungsempfindlichkeit.

Als Galvanometer diente das früher<sup>2)</sup> eingehend von mir beschriebene, dessen Magnetsystem auf hohe Empfindlichkeit construirt war und zu diesem Zwecke aus nur 1 bis 1,5 mm langen Magneten bestand. Seine Rollen waren auf 15 Ohm geschaltet. Die Scala stand 2 m entfernt, bei welcher Entfernung sich noch die Zehntel Millimeter bequem schätzen liessen. Das Magnetsystem wurde je nach Bedarf bis zu einer vollen Schwingungsperiode ( $\sim$ ) von 5" bis 10" astasirt. Die Scala bleibt bei solcher Astasirung während eines halben Jahres im Gesichtsfeld. Die ersten Ausschläge, die nach 3" resp. 7" beendet waren, galten als relatives Maass der

1) O. Lummer u. F. Kurlbaum, Wied. Ann, 46. p. 204. 1892.

2) F. Paschen, Wied. Ann. 48. p. 272. 1893; Zeitschr. f. Instrumentenk. p. 13. 1893.

Intensität. Bei einer ganzen Schwingungsdauer von 10" gab das Galvanometer in der beschriebenen Anordnung 1 mm Ausschlag für die Stromstärke  $3,3 \cdot 10^{-11}$  Amp. oder für 1 Mikroampère 30 000 mm Ausschlag.<sup>1)</sup>

Die äusserste theoretische Temperaturempfindlichkeit, welche ich bei den 0,25 mm breiten Bolometerstreifen benutzte, betrug etwa  $0,05^\circ$  C. pro 1 mm Ausschlag. Benutzte man eine volle Periode von 5", so hielt dies Bolometer einen Hauptstrom von 0,02 Amp. aus und ergab dann bei constanter Strahlung das Mittel aus 4 Ausschlägen bis auf etwa 0,2 mm genau; 0,2 mm entsprechen dabei einer Temperaturänderung eines Bolometerzweiges um 4 Milliontel Celsiusgrade. Bei 10" Schwingungsdauer musste der Hauptstrom des Bolometers auf etwa 0,014 Amp. geschwächt werden, damit dieselbe Genauigkeit erreicht wurde. Die Empfindlichkeit war dann aber ca. 3 mal grösser. Nur selten bedurfte ich dieser Empfindlichkeit, die natürlich nur dann mit der genannten Genauigkeit verbunden war, wenn der Galvanometerplatz keinen Störungen ausgesetzt war. Da das Galvanometer auf den Holzdielen des Zimmers stand, und der Beobachtungsraum am Tage starken Erschütterungen ausgesetzt ist, konnte ich die genannte Genauigkeit nur Nachts erreichen. Die meisten der folgenden Messungen sind am Tage gemacht. Die Genauigkeit betrug dann etwa 0,5 mm.

Das leichte Magnetsystem leidet übrigens unter Erschütterungen im Vergleich zu schwereren Systemen nicht so viel mehr, wie man nach einer Bemerkung<sup>2)</sup> der Hrn. du Bois und Rubens glauben könnte, wenn es nur gut gearbeitet und centrirt ist.

Es sei noch bemerkt, dass ich dasselbe, wie in dem früher beschriebenen Galvanometer mit einem Magnetsystem erreicht habe, welches doppelt so schwer ist und einen grösseren Spiegel tragen kann. Nach meinen früheren Auseinandersetzungen kommt es überhaupt zur Erreichung hoher Empfind-

1) Nach der Definition, welche die Hrn. du Bois und Rubens, Wied. Ann. 48. p. 248. 1893, für die Galvanometerempfindlichkeit geben, berechnet sich ungefähr  $\mathcal{G}_s = 7800$  für mein Galvanometer.

1) Du Bois u. Rubens, Wied. Ann. 48. p. 247. 1893.



lichkeit gar nicht auf die Leichtigkeit des Systems, sondern auf möglichst kurze Magnete an. Ich habe dementsprechend je 26 von 1 bis 1,5 mm lange Magnete oben und unten auf einer Strecke von je 9 mm aufgeklebt. Dies System kann einen Spiegel von 0,4 bis 0,5 cm Durchmesser und 0,05 mm Dicke erhalten und leistet dann mit einem Gesamtgewicht von 11 mg doch dasselbe, wie das 5 mg schwere System meines früher beschriebenen Galvanometers. Die für die Magnete bestimmte Höhlung in den Rollen ordnete ich dann zweckmässig 10 mm lang und 2 mm breit in länglicher Form an, wie in Fig. 2 gezeichnet. Hier bedeuten *MM* die Magnete, *S* den Spiegel und *W* den Windungsraum.

Bezüglich weiterer Einzelheiten den bolometrischen Apparat betreffend verweise ich auf meine zwei früheren Aufsätze.<sup>1)</sup>

Es kam darauf an, die Gase möglichst hoch erhitzt vor den Spalt zu bringen, dabei aber jegliche Strahlung von festen Körpern auszuschliessen. Ich erreichte meinen Zweck durch die folgende Einrichtung (Fig. 3). Vorne unterhalb des Spaltes und ihm parallel stand eine Platinröhre *s* von etwa 4 cm Länge und 3 mm innerem Durchmesser. Sie war aus einem Streifen Platinblech von 0,1 mm Dicke und 3 bis 4 mm Breite entstanden, den man spiralförmig um ein Glasstäbchen wickelte, sodass die einzeln Windungen der Spirale sich gerade nicht mehr berührten. Nach Entfernung des Glasstabes brachte man diese spiralige Röhre durch einen constanten electrischen Strom auf constante höhere Temperatur. Der Strom kam aus einer Accumulatorenatterie von 5,5 Volt Spannung und von 200 Amp.-Stunden Capacität und wurde durch Bügel aus dicken Nickelstangen regulirt. Vermittels einer in eine Spitze von passender Oeffnung ausgezogenen Glasröhre *G* leitete man den Gasstrom unten in die Röhre hinein. Es ist möglich, das Gas auf diese Weise auf mehr als 1000° C. zu erhitzen. Mit dieser Temperatur verlässt es die Röhre, wird aber oben schnell kühler. Man stellt nun die Röhre so hoch unter den Spalt, dass von dem glühenden Platin soeben keine Strahlung mehr zum Bolometer gelangt. Dann strahlt nur der Gasstrom, der die Röhre verlassen hat, zum Bolometer.

1) F. Paschen l. c. u. Wied. Ann. 49. p. 50. 1893.



Diese Anordnung hat den grossen Vortheil, dass nur sehr geringe Massen glühender fester Körper sich vor dem Spectralapparat und dabei doch intensiv erhitzte Gase sich vor dem Spalt befinden. Es ist ausserordentlich schwer, das Bolometer bei grösserer Empfindlichkeit in Ruhe zu halten, sobald grössere Massen glühender fester Körper, z. B. ein Ofen, oder wie ich anfangs benutzte, ein weiterer und längerer durch Brenner erhitzter Metallbehälter vor dem Apparate aufgestellt sind. Bei der angegebenen Anordnung brauchte ich nicht einmal einen Wasserschirm anzuwenden. Zwischen dem Gasstrom und dem Spalt genügte ein 3facher Metallschirm mit einer durch ein dickes metallenes Fallbrett verschliessbaren Oeffnung. Hat dieses Fallbrett immer die Temperatur der Bolometerstreifen, so kann sein Spectrum an keiner Stelle eine Temperaturerhöhung der Bolometerstreifen veranlassen. Diese Bedingung war genügend erfüllt.

Die Temperatur des Gasstromes nimmt schnell nach oben hin ab. Wir werden sehen, dass die Hauptstrahlung von den heissesten, also untersten Theilen herkommt. Die Temperatur des Gases lässt sich durch Regulirung des Stromes verändern, der die spiralige Röhre erhitzt. Sie hängt ausserdem von der Gasmenge ab, welche in der Zeiteinheit durch die Platinröhre geführt wird. Lässt man diese Gasmenge von 0 an wachsen, so nimmt die Strahlung, welche von dem Gase ausgesandt wird, zunächst zu bis zu einem Maximum, um von da an wieder zu sinken. Sie nimmt erst zu, weil die heisse Gasmenge zunächst wächst, und die Abkühlung des Gasstromes nach oben immer geringer wird. Sie nimmt dann wieder ab, weil bald bei stärkerem Gasstrom seine Temperatur niedriger wird, und weil ein Sinken in der Temperatur viel mehr ausmacht, als das Wachsen der Gasmenge, welches immerwährend stattfindet. Der Gasstrom wurde für eine bestimmte Temperatur der Spirale meistens so regulirt, dass der Strahlungsausschlag einen maximalen Werth erreichte. Dabei kühlten sich nur die 3 bis 4 untersten Windungen der Platinspirale sichtlich ab.

Es ist mir nur selten gelungen, den Gasstrom während einer Versuchsreihe völlig constant zu halten. Das Gas befand sich meistens in einem grösseren Gasometer unter stär-

kerem Druck. Eine Schlauchklemme gestattete eine feinere Regulirung der austretenden Gasmenge. Durch eine zweckmässige Anordnung des Beobachtungsganges habe ich die Fehler möglichst zu vermeiden gesucht, welche durch eine Inconstanz entstehen. Die Temperatur des Gases liess sich durch die ausserordentlich klein gemachte Schmelzstelle eines geachteten Thermoelementes Platin | Platin-Rhodium (Drahtdicke 0,1 bis 0,14 mm) messen.<sup>1)</sup> Doch bietet diese Messung wegen der Veränderlichkeit der Temperatur im Gasstrome von oben nach unten und im Querschnitte nur einen sehr rohen Anhalt. Ausserdem erscheint es mir sehr zweifelhaft, ob die wenn auch sehr feine Schmelzstelle bei schwachem Gasstrome die Temperatur des Gases völlig annimmt, zumal der Gasstrom nur einen geringen Durchmesser hatte.

Liess man die Gasmenge, die pro Secunde durch die spiralige Röhre strömt, stetig von 0 an wachsen, und befand sich die Schmelzstelle des Thermoelementes innerhalb der obersten Windung der Spirale, so wuchs die angezeigte Temperatur zunächst bis zu einem maximalen Betrage und nahm dann erst wieder ab. Z. B. hatte die Schmelzstelle dort ohne Gas die Temperatur  $1010^{\circ}$  C. Diese Temperatur ist hervorgerufen durch die Strahlung der sie rings umgebenden weissglühenden Platinwindung und durch die sie umströmende heisse Luft, die von den unteren Theilen der Spirale aufsteigt. Liess man mehr und mehr Gas zu, so nahm die Temperatur der Schmelzstelle erst langsam und dann schneller höhere Temperaturen an bis zu einer Temperatur von  $1160^{\circ}$  C. Bei weiterer Gaszufuhr sank die Temperatur wieder. Da die Temperatur der Spirale selbst unten immerwährend abnahm, oben aber bis zu dem Temperaturmaximum constant blieb, resp. ein wenig abnahm, sicher aber nicht zunahm, so ist es nicht möglich, dass die Temperatur des Gases in der Spirale sich bei wachsender Gasmenge so verhielt, wie das Thermoelement angab. Die Gastemperatur am Orte der Schmelzstelle muss von Anfang an mindestens den Werth des angezeigten Temperaturmaximums gehabt haben. Die Schmelzstelle hat diese Temperatur wegen des schwachen Gasstromes

1) Vgl. F. Paschen l. c.

nur nicht angenommen. 1 mm über der Mitte des obersten Randes der Spirale erhielt ich ebenso folgende Temperaturangaben:

	ohne Glas	maximale Temperatur
Bei gleicher Temperatur der Spirale, wie oben	895° C.	1085° C.
Bei niederer " " " " "	605	775

An höheren Stellen über der Spirale wurden diese Differenzen viel grösser, weil hier ohne Gaszufuhr die Strahlung der Spirale weniger erwärmend wirkte. Aber für diese höheren Stellen kann man einwenden, dass sich das Gas erheblicher abkühlt, bis es dahin gelangt, wenn es in schwächerem Strome emporsteigt. Dieser Einwand ist für die Stelle innerhalb der Spirale nicht zu machen. Es ist wahrscheinlich, dass die Angaben des Thermoelementes auch dann noch zu niedrig sind, wenn der Gasstrom so regulirt ist, dass die Strahlung und die Temperaturangaben maximale Werthe erreichten. Beides findet ungefähr bei gleicher Gaszufuhr statt. Diese Schlüsse finden ihre Bestätigung in weiteren Beobachtungen über die Strahlung vgl. p. 436. Das Thermoelement wurde aus dem Gase entfernt, wenn man die Strahlung untersuchte.

#### Messungen.

Zu einer Aichung des ultrarothern Spectrums des Prismas bin ich bisher nicht gekommen, weil mir ein hierzu geeignetes Gitter fehlt. Nach der von E. Becquerel<sup>1)</sup> und neuerdings von Hrn. Rubens<sup>2)</sup> benutzten Methode der Interferenz an einer planen Luftschicht hätte ich keine Aussicht, eine grössere Genauigkeit zu erreichen, als die Hrn. Rubens und Snow<sup>2)</sup> bei ihrer Aichung eines Flusspathprismas.

Im sichtbaren Spectrum habe ich einige Aichungen vorgenommen. Ging das Licht im Minimum der Ablenkung durch das Prisma, dessen brechender Winkel  $59^{\circ}59'15''$  betrug, so waren die Ablenkungen  $\delta$  der Wellenlängen  $\lambda$  folgende.  $n$  bedeuten die

1) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. (5) 10. p. 5. 1877.

2) H. Rubens, Wied. Ann. 45. p. 238. 1892; H. Rubens und B. Snow, Wied. Ann. 46. p. 529. 1892.

Brechungsindices. In der letzten Spalte stehen die Brechungsexponenten, welche ich nach den Angaben der Hrn. Rubens und Rubens und Snow interpolire. Da sie mit meinen Messungen übereinstimmen, habe ich zunächst im Ultraroth die von ihnen bestimmte Dispersionscurve benutzt, um die Spectrometerablenkungen auf Wellenlängenmaass zurückzuführen. Die Temperatur betrug bei den Bestimmungen der folgenden Tabelle 18 bis 20° C.

Dispersion im sichtbaren Spectrum.

Spectrum	$\lambda$ Ångström Einheiten	$\delta$	$n$	
			Paschen	Rubens
Mn	4032	32° 13' 1''	1,44142	—
H	4340	32° 5' 19''	1,43987	1,4398
Mn	4458	32° 0' 17''	1,43885	1,4390
H	4861	31° 51' 49''	1,43718	1,4371
Tha	5349	31° 43' 1''	1,43535	1,4354
Na	5893	31° 35' 57''	1,43393	1,4340
Li	6708	31° 27' 59''	1,43231	1,4324

Die folgende Tabelle enthält für das Ultraroth eine ähnliche Zusammenstellung, wie sie sich nach den Beobachtungen von Rubens und Snow ergibt. In der Tabelle IV der Abhandlung von Rubens und Snow ist indessen ein kleines Versehen vorgekommen. Die dort unter  $\alpha$  angegebenen Minimalablenkungen ergeben die Brechungsexponenten von  $0,8 \mu$  an um 3 bis 4 Einheiten der letzten Decimale anders, als angegeben. Hr. Rubens schreibt mir auf eine diesbezügliche Mittheilung, „dass die Brechungsquotienten richtig sind, dass hingegen die Ablenkungen  $\alpha$  . . . durch ein Versehen um  $1\frac{1}{2}$  Minuten zu klein angegeben sind.“ Gleichzeitig sandte mir Hr. Rubens eine richtige Zusammenstellung zur Publikation an dieser Stelle. Diese Tabelle lasse ich hier mit denselben Bezeichnungen folgen, wie Tabelle IV der genannten Abhandlung. Als letzte Spalte füge ich die Ablenkungen  $\delta$  hinzu, welche für den brechenden Winkel  $59^{\circ} 59\frac{1}{4}'$  meines Prisma gelten.

## Dispersion des Flussspathes.

(Berichtigung der Tabelle IV der Abhandlung von H. Rubens und B. W. Snow.)

 $k = 8,070 \mu$ ;  $a_1$  ist 10. Ordnung; Brechend. Winkel =  $59^\circ 59' 30''$ .

Benennung	$\alpha$	$n$	$\lambda$ $\mu$	$\delta$
$a_1$	$31^\circ 20,5'$	1,4307	0,807	$31^\circ 20,3'$
$b_1$	$18,5'$	1,4303	0,850	$18,3'$
$a_2$	$16'$	1,4299	0,896	$15,8'$
$b_2$	$13,5'$	1,4294	0,950	$13,3'$
$a_3$	$12'$	1,4290	1,009	$11,8'$
$b_3$	$10'$	1,4286	1,076	$9,8'$
$a_4$	$7,5'$	1,4281	1,152	$7,3'$
$b_4$	$5,5'$	1,4277	1,240	$5,3'$
$a_5$	$3,5'$	1,4272	1,345	$3,3'$
$b_5$	$0,5'$	1,4267	1,466	$0,3'$
$a_6$	$30^\circ 57'$	1,4260	1,613	$30^\circ 56,8'$
$b_6$	$52,5'$	1,4250	1,792	$52,3'$
$a_7$	$47,5'$	1,4240	2,019	$47,3'$
$b_7$	$39,5'$	1,4224	2,303	$39,3'$
$a_8$	$30,5'$	1,4205	2,689	$30,3'$
$b_8$	$14,5'$	1,4174	3,225	$14,3'$
$a_9$	$29^\circ 47,5'$	1,4117	4,035	$29^\circ 47,3'$
$c_1$	$29'$	1,408	4,62	$28,8'$
$b_9$	$4'$	1,403	5,38	$3,8'$
$c_2$	$28^\circ 30'$	1,396	6,46	$28^\circ 29,8'$
$a_{10}$	$27^\circ 5'$	1,378	8,07	$27^\circ 4,8'$

Die Wellenlänge ist als Function der Ablenkung  $\delta$  graphisch aufgetragen (Fig. 4). Aus der Curve, die durch gradlinige Verbindung der Beobachtungspunkte entsteht, habe ich dann für meine Messungen die Wellenlängen abgelesen.

Für die bolometrischen Messungen wurde das Prisma und das Bolometer so justirt, dass das Licht der  $D$ -Linien den empfindlichen Streifen ganz bedeckte, wenn es das Prisma unter dem Minimum der Ablenkung durchsetzte. Die Einstellung des Bolometerarmes am Spectrometer für die  $D$ -Linien diente dann als Nullpunkt für die Messungen. Der Spalt hatte eine Breite von 0,2 bis 0,25 mm, sodass eine Spectrallinie genau die Breite des Bolometerstreifen hatte. Diese Breite betrug im Spectrum  $7'$ .

Als Beispiel meiner Messungen will ich eine kleine Beobachtungsreihe ausführlich mittheilen, welche den Zweck hatte, die Lage eines gewissen Maximum im Spectrum heisser Kohlen-säure festzulegen.

Ganze Schwingungsdauer des Galvanometers 6". Bolometerstrom 0,020 Amp. Theoretische Temperaturempfindlichkeit des Bolometers  $0,020^{\circ}\text{C}$ . Spectrometereinstellung für die *D*-Linien  $359^{\circ}18'50''$ . Temperatur des Gasstromes unterhalb des Spaltes  $600^{\circ}\text{C}$ ., oberhalb  $251^{\circ}\text{C}$ . Bei Reihe I in folgender Zusammenstellung ging man im Spectrum zu wachsenden Spectrometerablenkungen vor, bei Reihe II sofort wieder zurück.

Spectrometer-		Strahlungsausschläge			
Einstellung	Ablenkung (Minimal-)	I		II	
		einzelne	Mittel	einzelne	Mittel
356° 53'	29° 10,3'	7,5 6,5	7,0	—	—
56	13,3	19,2 19,9	19,6	—	—
58	15,3	42,5 42,0	42,3	—	—
357° 0	17,3	75,1 77,5	76,3	83,0 80,0	81,5
2	19,3	133,8 130,9	132,4	126,9 125,3	126,1
4	21,3	165,5 170,5	168,0	173,5 169,0	171,3
6	23,3	190,0 199,5	194,8	196,0 194,0	195,0
8	25,3	195,0 191,5	193,3	189,8 189,5	189,7
10	27,3	174,0 169,0	181,5	173,9 165,5	169,7
12	29,3	147,5 149,0	148,3	146,5 145,3	145,9
14	31,3	111 115,8	113,4	114 108,5	111,3
16	33,3	70,5 70,5	70,5	—	—
16	33,3	78,0 65,8	69,4	—	—
18	35,3	36,6 37,9	37,3	—	—
20	37,3	37,4 19,5	19,1	—	—
22	39,3	18,7 10,8	10,4	—	—

Temperatur unterhalb des Spaltes  $644^{\circ}\text{C}$ ., oberhalb des Spaltes  $356^{\circ}\text{C}$ ., Spectrometereinstellung für die *D*-Linien  $359^{\circ}18'30''$ .

Die Abweichungen der Zahlen voneinander sind lediglich der Inconstanz des Gasstromes zuzuschreiben. Es sind sehr viele Versuche verworfen, ehe eine solche Constanz erreicht wurde, wie im angeführten Beispiele. Die Abweichungen in den Temperaturangaben erklären sich leicht dadurch, dass die Schmelzstelle des Thermoelementes nicht immer genau an die gleiche Stelle des Gasstromes gesetzt wurde. Eine geringe Verticalverschiebung konnte solche Unterschiede verursachen. Ich hätte zwar die Einrichtung treffen können, dass die Schmelzstelle immer genau an den gleichen Ort zur Temperaturmessung geführt werden kann; aber die bessere Uebereinstimmung in den Zahlen, die ich dann erhalten hätte, wäre doch illusorisch gewesen. Die Curve, welche dieser Messung entspricht, findet sich auf Fig. 9, wo sie mit 622° bezeichnet ist.

#### Resultate und Folgerungen.

Ich habe untersucht: Luft, Sauerstoff, Kohlensäure und Wasserdampf. Die Luft kam aus einem Wasserstrahl-Trommelgebläse; der Sauerstoff war der im verdichteten Zustande käufliche, ebenso die Kohlensäure. Diese Gase strichen noch durch eine lange Chlorcalciumröhre, ohne dass diese indessen ihren Zweck vollständig erreicht hätte. Der Wasserdampf kam aus einem geschlossenen Blechgefäß mit siedendem Wasser, welches mit einem Bunsenbrenner erhitzt ward. Man regulirte die Gaszufuhr zu diesem Brenner so, dass gerade diejenige Menge Wasserdampf durch die Spirale strich, welche bei der Temperatur der Spirale einen maximalen Strahlungsausschlag hervorrief.

Resultate habe ich nur für Kohlensäure und Wasserdampf erhalten. Was im Spectrum von Luft und Sauerstoff an Ausschlägen vorhanden war, rührte nur von Kohlensäure- und Wasserdampfverunreinigungen her, wie nachher noch gezeigt werden soll.

Die Kohlensäure ist ausgezeichnet durch ein scharfes Emissionsmaximum, wie aus Fig. 5, Curve 1 ersichtlich ist. Die Temperatur der Schmelzstelle war für diese Curve unten im Gasstrom 954° C., oben 541° C., doch war die Temperatur des Gases an diesen Stellen wahrscheinlich

höher  
von  
hat  
 $\delta = 2$   
dem  
war,  
damp  
von

unter  
relat  
Tab

L  
Sp  
vo

25  
25

27  
29  
30  
30  
30

hö  
erg  
En  
folg  
CO  
Er  
in  
Sie  
K  
et  
Re  
zw  
in



höher (vgl. p. 420 und 436). Dieses Maximum erstreckt sich von der Minimalablenkung  $\delta = 29^\circ 10'$  bis  $\delta = 29^\circ 35'$  und hat für die angegebene Temperatur seine höchste Stelle bei  $\delta = 29^\circ 21,8'$ . Die zweite Erhebung dieser Curve kann auch dem Wasserdampf angehören, der als Verunreinigung anwesend war, wie ein Vergleich mit dem Spectrum heissen Wasserdampfes (Fig. 5, Curve 2) lehrt. Diese Curve ist für  $H_2O$  von  $900^\circ C.$  (unten), resp.  $530^\circ C.$  (oben) erhalten.

Der Wasserdampf zeigt eine Reihe Erhebungen und darunter eine grössere. Die Lage dieser Erhebungen und die relative Intensität derselben (angenähert) stelle ich in folgender Tabelle zusammen.

Lage der Erhebungen in Spectrometer-Ablenkungen			Intensität des Maximum	Bemerkungen
von	bis	Maximum	Maximum	
25° 12'	25° 25'	25° 19'	9	
25 35	27 10	25 40	13	
		26 45	22	
		27 1	39	
		28 23	28	
27 50	28 45	28 23	6	der $CO_2$ als Verunr. angehörig
29 20	29 30	29 23	180	
30 15	30 45	30 26,7	23,5	{ geringe Erhebung auf dem abfallenden Aste des vorhergehenden Maximums
30 45	30 57	30 51,3	—	
30 57	31 7	31 2	—	

Liess man die Platinspirale bei derselben oder etwas höherer Temperatur glühen, ohne Gas hindurchzublasen, so ergab sich bei ca. zweimal grösserer Empfindlichkeit die Energiecurve 4, Fig. 12. Man sieht, dass die Luft, die infolge der Erhitzung von dem Platin aufsteigt, sowohl ihren  $CO_2$ -Gehalt, als besonders ihren Wassergehalt durch geringe Erhebungen im Spectrum kundgibt. Die höchste Erhebung in diesem Spectrum erstreckt sich aber von  $30^\circ 46'$  bis  $31^\circ 17'$ . Sie kann meiner Meinung nach nur herrühren von festen Körpern (Staub), die in der Luft suspendirt sind, oder von etwas Licht, welches von der Platinspirale herrührt und durch Reflexion zum Bolometer gelangt. Da diese Erhebung trotz zweifacher Empfindlichkeit nur 4 mm betrug, kam sie nicht in Betracht. Die Erhebung bei  $31^\circ 2'$  im Spectrum des Wasser-

dampfes ist hierdurch allein nicht zu erklären, sondern gehört zum grössten Theile dem Wasserdampfe an.

Fig. 6, Curve 1 zeigt das Spectrum des Bunsenbrenners; wurde der Spectralapparat auf den Gasstrom gerichtet, der von einer ca. 4 cm hohen, entleuchteten Bunsenflamme aufstieg, und zwar auf den Gasstrom in einer Höhe von 4 cm über der äussersten, im dunklen Zimmer sichtbaren Spitze des Brenners, so ergab sich bei grösserer Empfindlichkeit Fig. 6, Curve 2. In der strahlenden Schicht dieser Verbrennungsgase wurde die Schmelzstelle des Thermoelementes ca. 980 bis 1057° C. heiss. Die beschriebenen vier Spectren der CO<sub>2</sub>, des H<sub>2</sub>O der Bunsenflamme und der Flammengase des Gasbrenners stelle ich in folgender Tabelle zahlenmässig zusammen.

Minimal- ablenkung	Bunsen- flamme	Flammen- gase	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
23° 0'	0,5	—	—	1,4
10	0,8	—	0,6	1,3
20	0,8	—	1,0	0,3
30	0,5	—	1,0	0,6
40	0,9	—	1,1	1,0
50	0,9	—	0,6	0,7
24 0	1,7	—	1,0	1,4
10	2,0	0,6	1,0	1,5
20	2,8	0,5	1,0	2,3
30	3,0	0,4	1,0	2,3
40	3,5	0,7	0,8	3,0
50	4,2	1,2	0,9	3,5
25 0	4,7	1,8	0,9	4,5
10	6,0	2,9	1,0	7,0
20	7,5	4,2	1,0	9,0
30	6,5	3,7	1,0	9,0
40	7,5	3,9	1,0	12,8
50	7,6	4	1,2	13,2
26 0	7,8	3,8	0,8	12,5
10	8,7	3,8	1,0	13,2
20	10,3	4,2	1,0	15,2
30	11,3	4,0	1,0	15,5
40	13,6	4,4	1,2	20,3
50	14,2	6,2	1,3	21,2
55	15,2	7,9	1,4	23,8
27 0	14,8	7,5	1,9	28,0
10	7,8	4,7	1,1	18,0
20	3,8	2,2	1,1	6,0
30	5,5	2,0	1,8	6,0
40	6,5	2,2	1,5	9,0
50	9,2	4,4	1,8	15,0
28 0	12,3	6,1	1,2	21,0
10	16,2	7,5	1,0	25,5

Minimal- ablenkung	Bunsen- flamme	Fammen- gase	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
28° 20'	20,3	8,3	1,7	28,0
30	21,3	7,1	2,1	25,8
40	22,4	6,3	1,2	19,8
45	24,0	5,2	1,0	16,0
50	28,6	4,4	2,4	12,8
29 0	67	4,0	6,6	8,3
5	135	8,0	8,3	6,3
10	315	29	96,5	5,5
12	417	64	161	5,0
15	611	129	395	5,1
18	795	224	506	5,7
20	889	291	621	5,9
21	890	316	659	6,0
22	888	345	660	6,1
23	849	348,3	657	6,2
25	723	344	590	5,8
28	470	240	446	5,5
30	319	165	350	4,5
35	95	49	97	3,5
40	18,7	7	17	2,3
45	7,2	2,2	6	2,3
50	6,0	1,4	3,8	2,6
30 0	12,0	1,0	3,8	3,8
5	20,0	1,9	3,6	5,4
10	45	4	3,3	9,3
15	122	10,2	4,2	15,8
20	261	32,2	20	65,0
23	340	58	58	133
24,	360	69,5	70	156
25,5	361,8	85,5	89	178,8
26,0	361,3	86,2	92,5	179,5
27,0	—	86,0	94	180
28	342	81,8	94	178,5
30	315,5	73,6	80	161
35	205	46	25,4	120
40	83	16,9	8,2	36
44	54	6,3	6,1	14
45	60	6,2	6,3	12
50	96,3	8,4	8,0	23,2
51,0	102,8	8,6	7,8	23,2
52,0	102,7	8,5	7,6	23,2
55	85,7	7,6	6,7	15,8
58	81,5	5,0	6,0	10,3
31° 0	52	4,3	5,5	9,5
3	45	2,9	5,2	8,3
5	36,7	2,2	5,0	6,8
10	11,7	0,5	3,8	4,7
15	3,0	0,1	3,2	3,2
20	0,8	—	3,0	2,0
30	0,5	—	1,0	1,5
40	0,8	—	1,0	1,0
50	0,8	—	—	0,8

Die Vergleichung dieser vier Spectren nach der Zusammenstellung und der Zeichnung lehrt, dass in der Flamme und ihren Verbrennungsgasen alle die Erhebungen vorhanden sind, welche in den Spectren heisser Kohlensäure und heissen Wasserdampfes einzeln auftreten. Ebenso habe ich sie im Spectrum einer Stearinkerzenflamme und dem ihrer Verbrennungsgase gefunden. Bezüglich der Abweichungen in der Lage der Curvengipfel verweise ich auf die weiteren Auseinandersetzungen, welche ich unten geben werde.

Das Platin hatte bei diesen Versuchen eine Temperatur von 1200 bis 1500° C. Es ist nicht ausgeschlossen, dass beide Gase bei dieser Temperatur bereits spurenweise zerfallen. Langer und V. Meyer<sup>1)</sup> finden für CO<sub>2</sub> bei 1700° C. erst Spuren einer Dissociation. Ebenso erhalten sie für Wasserdampf bei 1200° C. zwar eine sehr geringe, aber doch deutlich nachweisbare Spaltung. Man könnte also im Sinne von Hrn. Pringsheim einwenden, dass diese Dissociation die Ursache der Strahlung sei. Aber dieser Einwurf ist nicht berechtigt. Denn es ist nicht nöthig, so hohe Temperaturen anzuwenden, um die Emission der beiden Gase zu erhalten. Ich habe die Kohlensäureemission bei verschiedenen Temperaturen untersucht und gefunden, dass die Intensität derselben mit fallender Temperatur continuirlich abnimmt, dass sie aber noch mit meinen Apparaten sicher nachweisbar ist, wenn der heisseste Theil des CO<sub>2</sub>-Stromes die Schmelzstelle des Thermoelementes auf 73° C. erwärmt. Ebenso habe ich die Wasserdampfemission bis 280° C. herab verfolgt. Die Abnahme der Intensität des CO<sub>2</sub>-Maximum und des höchsten H<sub>2</sub>O-Maximum mit abnehmender Temperatur der Spirale zeigt folgende Zusammenstellung:

CO<sub>2</sub>-Maximum.

$\delta = 29^{\circ} 22'$ Temperatur des Gases unten	Strahlung	$\delta = 29^{\circ} 22'$ Temperatur des Gases unten	Strahlung
842° C.	566	204,5° C	11,1
707	357	165	6,6
450	114	114	3,0
306	37		

1) Langer und V. Meyer, Pyrochem. Unters. Braunschweig, 1885; Berl. Ber. 18. p. 1501. 1885.

H<sub>2</sub>O-Maximum.

$\delta = 90^\circ 27'$ Temp. unten	Strahlung
900° C.	146
638	25,4
496	5,6
400	2,1
284	0,6

CO<sub>2</sub>-Maximum.

Temperatur		Strahlung
oben	unten	
120° C.	195° C.	20,3
103	154	9,5
88	119	6,2
43	73	1,2

Wenn die Schmelzstelle des Thermoelementes unten im Gasstrom 300° C. heiss wurde, hörte der oberste und heisseste Theil der Spirale auf, im dunklen Zimmer mit dunkelrothem Lichte sichtbar zu sein. Erschien der untere Theil des Gasstromes 73° heiss, so war die Temperatur der heissesten Theile der Platinspirale 110 bis 120° C.

Bei diesen tiefen Temperaturen ist dasselbe continuirliche, für diese Gase charakteristische Spectrum da, wie im Bunsenbrenner bei 1460° C.

Es ist nicht möglich, noch eine Dissociation im gewöhnlichen Sinne anzunehmen, wenn CO<sub>2</sub> nur mit Platin von 120° in Berührung kommt. Da der Uebergang der Curven verschiedener Temperaturen in einander ein durchaus continuirlicher ist, schliesse ich, dass auch bei hohen Temperaturen nur die Temperatur der Molecüle das Entscheidende für die Emission ist.

Wir verlieren weiter das Recht, den chemischen Process der Verbrennung als nothwendige Bedingung für die Emission des Bunsenbrenners und seiner Verbrennungsgase anzusehen. Aus der Vergleichung der Spectren der Bunsenflamme und der ihrer heissen Verbrennungsgase, die von ihr aufsteigen, allein, können wir noch nicht schliessen, dass die Strahlungsmaxima mit dem chemischen Processe nichts zu thun haben. Die durch den chemischen Process im Brenner geweckten Schwingungsperioden könnten in den Flammengasen noch nicht ausgeklungen sein. Daher konnte Hr. W. H. Julius<sup>1)</sup>, dem wir die vornehmste Kenntniss der Flammenspectra verdanken, und welcher für das Gas etwas oberhalb eines leuchtenden Flachbrenners dieselben Emissionsmaxima erhielt, wie für die Flamme selbst, noch keinen weiteren Schluss ziehen, als den,

1) W. H. Julius, l. c.

dass die Verbrennungsgase durch den chemischen Process zur Aussendung der ihnen eigenen Strahlungen gelangen. Was der chemische Process dabei zu thun hat, ist aus der Arbeit von Julius nicht ersichtlich; doch erscheint seine Mitwirkung als eine nicht nothwendige, wenn Julius findet, dass flüssiges Wasser ungefähr an derjenigen Spectralstelle eine stärkere Absorption ausübt, an welcher das stärkste Emissionsmaximum des Wassergases liegt, und wenn Hr. K. Ångström <sup>1)</sup> für kalte CO<sub>2</sub> eine Absorptionscurve findet, welche mit der Emissionscurve einer CO-Flamme, die Julius bestimmt hat, übereinstimmt.

Steigerte man die Temperatur der Spirale so hoch wie möglich, so war die Intensität des CO<sub>2</sub>-Maximum im Spectrum des heissen Gases fast so gross, wie in dem der Bunsenflamme. Das Verhältniss dieser Intensitäten betrug dann etwa 6 : 8. Es besteht kein <sup>2)</sup> Unterschied zwischen den Spectren des Brenners und dem der sehr heissen Gase. Es ist demnach am wahrscheinlichsten, dass die Gase im Bunsenbrenner aus derselben Ursache emittiren, nämlich infolge einer Erhitzung, und dass die Emission der Gase im Bunsenbrenner durch den chemischen Process nur insofern hervorgerufen wird, als die Moleculle der entstehenden Gase durch ihn ihre hohe Temperatur erhalten haben.

Die sämmtlichen Emissionsmaxima, die Hr. Julius entdeckt hat, sind aufzufassen als eine Emission der Verbrennungsgase lediglich infolge ihrer Temperatur. Da dieser Schluss sich bei zwei Gasen, die recht verschiedenartige Spectren geben, bewährt, ist er wohl als allgemeingültig anzusehen.

Die Emission des Wasserdampfes ist wohl als ein Bandenspectrum aufzufassen. Dagegen ist das Maximum der Kohlensäure so scharf, dass man im Zweifel sein kann, ob dasselbe eine Linie oder Bande ist. Die spectrobolometrische Methode ist noch zu wenig ausgebildet, als dass sie solche Fragen ohne weiteres beantworten könnte.

Eine scharfe Linie von der Breite des Bolometerstreifens erzeugt offenbar schon Temperaturerhöhungen, wenn sie mit ihren Rändern den Bolometerstreifen berührt. Erstreckt sich

1) K. Ångström, Wied. Ann. 36. p. 715. 1889; Physik. Revue 1. p. 597. 1892.

2) Dies wird unten p. 440 noch näher discutirt.

also ein Maximum im Spectrum über die dreifache scheinbare Breite des Bolometerstreifens im Spectrum, so kann es eine Linie sein. Ist die Linie unscharf aus Emissionsgründen oder infolge von Einstellungsfehlern, so erstreckt sich ihre Wirkung über einen noch breiteren Spectralbezirk. Das Kohlensäuremaximum erstreckt sich über ca.  $30'$ , d. h. über etwas mehr, als die vierfache Bolometerstreifenbreite. Um zu entscheiden, ob es eine Linie ist, kann man so verfahren, dass man dasselbe Maximum mit einem schmaleren Bolometerstreifen und schmaleren Spalt untersucht. Erscheint das Maximum dann entsprechend schmaler, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass es eine Linie ist.

Dies Verfahren ist nicht nur umständlich, sondern bringt noch den Uebelstand mit sich, dass der bolometrische Apparat unempfindlicher wird, wenn man den empfindlichen Streifen und den Spalt schmaler macht. Z. B. war es mir nicht möglich, mit dem  $0,038$  mm breiten Bolometerstreifen und ebenso engem Spalte die Untersuchung auszuführen. Eine Steigerung der Dispersion oder Vergrößerung des Bildes durch Anwendung von mehr Prismen oder von Spiegeln mit grösserer Brennweite hat wegen der damit verbundenen Intensitätsschwächung keine Aussicht auf mehr Erfolg. Eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit des Bolometers wäre also für spectralanalytische Zwecke von erheblichem Interesse.

Erst als ich den Spalt so weit verbreiterte, dass sein Bild die scheinbare Breite von ca.  $2'$  im Spectrum ( $0,08$  mm) hatte, konnte ich die Bunsenflamme untersuchen. Indem ich den  $0,038$  mm breiten Bolometerstreifen minutenweise im Spectrum entlang führte, erhielt ich die Fig. 7 Curve 1 wieder-gegebene Curve. Curve 2 ist eine Energiecurve derselben Strahlung, welche mit dem ersten Bolometer und 7 Minuten breitem Spaltbilde erhalten war. Die Spaltbreiten für beide Curven finden sich in derselben Figur skizzirt. Wie man sieht, ergab der schmalere Spalt genau die gleiche Breite des Maximums. Danach ist das Maximum entweder eine ausser gewöhnlich stark verbreiterte Linie, oder wahrscheinlicher eine Bande. Die spectrobolometrische Methode ist noch nicht genügend ausgebildet, um mehr zu ergeben.

Aus den früher erörterten Gründen, die unten noch er-



gänzt werden, haben wir keine Veranlassung, das Maximum der heissen Kohlensäure als etwas anderes anzusehen.

Das Spectrum der Bunsenflamme habe ich mit einem Rowland'schen Reflexionsplangitter und mit der früher von mir beschriebenen Spectralanordnung aufgenommen. Das Gitter war dasjenige des Heidelberger Institutes, welches l. c. näher beschrieben ist und ein continuirliches Spectrum in der dort Fig. 5 wiedergegebenen Weise zeichnet. Die Dispersion war bei  $2\ \mu$  50 mal grösser, als in dem Spectrum des Flussspathprismas. Doch kam nur eine zwanzigfache Dispersion zur Geltung, weil die scheinbare Breite des Spaltbildes und Bolometerstreifens im Spectrum 2,5 mal grösser waren. Das Gitter reflectirte infolge seines kleinen Strichabstandes längere Wellen als  $3,3\ \mu$  nicht mehr.

Grössere Ausschläge im Bunsenflammspectrum begannen erst bei  $1,3\ \mu$ . Das erhaltene Spectrum zwischen  $1,3$  und  $3,3\ \mu$  findet sich auf Fig. 8, die Erhöhungen entsprechen der Wellenlänge nach den im Prismaspectrum erhaltenen Erhebungen und tragen den Charakter von Banden. Die runden Maxima des Prismenspectrums erscheinen hier vielfach gezackt. Aber die gröberen Zacken können auch durch die Eigenthümlichkeiten des Gitters entstanden sein, wie ich l. c. gezeigt habe. Hätte man das Gitterspectrum allein aufgenommen, so könnte man nicht einmal wissen, ob nicht auch die Haupterhebungen selber nur durch die Eigenthümlichkeit des Gitters entstanden sind. Da ein sicher continuirliches Spectrum mit diesem Gitter aufgenommen (Fig. 5 l. c.) gerade bei  $1,4\ \mu$ ,  $1,8\ \mu$  und  $2,7\ \mu$  hervortretende Zacken hat, muss auch das Gitterspectrum der Bunsenflamme erheblich durch die Eigenthümlichkeit des Gitters beeinflusst sein.

Das Spectrum der untersuchten heissen Gase zeigte sich etwas veränderlich mit der Temperatur. Die Hauptemission z. B. der  $\text{CO}_2$  fällt unabhängig von der Temperatur immer auf den gleichen Spectralbezirk. Aber die höchste Erhebung der Energiecurve innerhalb dieses Spectralbezirktes rückt mit wachsender Temperatur wenig, aber deutlich nach längeren Wellen. Es handelt sich dabei höchstens um eine Verschiebung von nicht ganz der Breite des Bolometerstreifens. Diese höchst auffallende Erscheinung fand ich schon bei meinen

ersten Versuchen; aber der Gasstrom war zu inconstant, als dass ich sie mit Sicherheit hätte constatiren können. Sie veranlasste mich, alle Störungen möglichst zu vermeiden, viele Mühe auf die constante Herstellung des Gasstromes zu verwenden und schliesslich die Fehlerquellen meiner Apparate, die eine solche Erscheinung hätten veranlassen können, näher zu untersuchen.

Im Folgenden führe ich Messungen über das  $\text{CO}_2$ -Maximum bei verschiedener Temperatur an. Sie sind in der Weise gemacht, dass der Gasstrom so constant wie möglich gehalten, und nur die Temperatur der Platinspirale variirt wurde. Weiter ist nichts während dieser Messungen verändert. Die Curven bei niederer Temperatur sind mit grösserer Bolometerempfindlichkeit beobachtet und nachher auf die gleiche Empfindlichkeit mit den anderen umgerechnet. Indessen stehen die Höhen der verschiedenen Curven untereinander nur angenähert in den richtigen Grössenverhältnissen, da die Constanz des Gasstromes von einer Curve zur anderen nicht controllirt ist. Es kommt hierauf nichts an, da die Temperaturen doch nicht bekannt sind.

Dagegen ist jede Curve in doppelter Weise beobachtet, indem man, wie im angeführten Beispiel p. 423, erst im Spectrum vorging und dann sofort wieder in symmetrischer Weise zurückging. Selbst wenn der Gasstrom sich dann verändert hätte, würde man durch geeignetes Mittelnehmen noch eine richtige Curve erhalten haben, wenn die Veränderung nur stetig vor sich ging. Innerhalb jeder der hier angeführten Curven aber war die Constanz ebenso, wie im angeführten Beispiele. Das Maximum jeder Curve ergab sich an gleicher Stelle, ob man die im Spectrum vorwärts oder rückwärts gehende Messung zu seiner Berechnung verwandte. Oder: Kam man auf eine vorher untersuchte Spectrometereinstellung zurück, so erhielt man genau genug dieselben Ausschläge wieder, wie vorher. Ich habe mehrere solche Curvensätze beobachtet. Alle ergaben genau das gleiche Resultat. Die Curven, welche den Zahlen der folgenden Tabelle entsprechen, finden sich Fig. 9. Sie sind bezeichnet nach der Temperatur, welche die Schmelzstelle unten im Gasstrome, also in seiner heissesten Partie unterhalb des Spaltes, annahm.

Das CO<sub>2</sub>-Maximum bei verschiedener Temperatur heisser CO<sub>2</sub>.

Minimal- ablenkung	Temperatur ° C.					
	unt.: 973 ob.: 453	710 440	622 305	330 290	158 115	110 95
29° 10'	56	18	4,8	1,1	—	—
12	118	74	10,3	1,9	0,3	—
14	186	81	20,0	3,6	0,4	—
16	317	146	41	10,8	0,8	—
18	444	214	74	20,8	1,6	0,1
20	548	262	109	32,0	2,7	0,3
22	579	307,5	141,3	43,5	4,5	1,0
24	549	308,3	148,6	49,9	6,0	1,4
26	493	285	141,4	49,2	6,1	1,9
28	417	234	123,0	43,4	5,3	1,8
30	331	187	101,3	35,3	4,6	1,6
32	239	130	71,0	26,0	3,3	1,1
34	193	81	44,0	17,2	2,1	0,7
36	119	36	21,3	9,3	1,1	0,3
38	43	21	11,4	4,7	0,6	0,1
40	23,5	12	6,3	2,5	—	—
Maximum bei $\delta =$	21,8	23,5	23,9	24,5	25,0	27,0

Nachdem die Inconstanz des Gasstromes eliminirt war, konnten noch verschiedene Umstände die Erscheinung bewirkt haben.

Bei hoher Temperatur kommt die Hauptstrahlung von dem unteren Theile des Gasstromes her und gelangt vorzugsweise durch die untere Spalthälfte zum Bolometer, erwärmt dieses also vorzugsweise auf einer Hälfte des empfindlichen Streifens. Bei niedriger Temperatur ist der Temperaturunterschied im Gasstrome geringer, sodass auch seine oberen Theile erhebliche Strahlungen aussenden und der Bolometerstreif besser auf seiner ganzen Länge erwärmt wird. Ist der Streif genau parallel den Spectrallinien, so hat dies keinen Einfluss. Bei einer Neigung gegen die Linien aber kann eine Erscheinung, wie die beobachtete, eintreten. Der Streif war so genau wie möglich parallel den *D*-Linien gestellt; doch lässt sich dies bei schmalem Spalte nicht vollkommen erreichen, weil das Bild des Spaltes (eine Linie) nicht genau gerade ist. Die grösste Abweichung, die so vorhanden war, betrug  $\frac{1}{10}$  der Breite des Bolometerstreifens, d. h. 0,7'.

Blendete man nun den Gasstrom bis auf etwa 2 mm seiner untersten heissesten Partie ab, so konnte die erörterte

Verschiedenheit zwischen hoher und tiefer Temperatur wenigstens nicht mehr in dem Grade wirken, als wenn der ganze Gasstrom strahlte. Aber bei dieser Anordnung wurde die Verschiebung des Maximums mit wechselnder Temperatur nicht geringer. Ferner habe ich die untere Spalthälfte bedeckt, aber trotzdem die gleiche Verschiebung mit der Temperatur erhalten. Ich fand z. B. die folgenden Lagen der Maxima.

Der Gasstrom bis auf die unterste Partie abgeblendet	Untere Spalthälfte bedeckt
Temp. unten: Maximum bei	Temp. unten: Maximum bei
840	803
322	398
21,0'	21,3'
24,2'	23,8'

Zweitens konnte bei den kleinen Dimensionen des Spectralapparates und der Breite des Spaltes das Maximum möglicherweise verschoben erscheinen, wenn man die Lichtquelle nicht genau vor, sondern etwas zur Seite stellte, sodass die eine Spaltseite mehr als die andere beleuchtet war. Jedenfalls war dies zu untersuchen, wenn es auch bei der Anordnung der Spirale ausgeschlossen schien, dass der Gasstrom mit wechselnder Temperatur eine seitliche Verschiebung erlitt. Die Untersuchung ergab keine Aenderung in der Lage des Maximums, wenn der Gasstrom 5 mm nach rechts oder links aus derjenigen Stellung verschoben wurde, bei welcher die Strahlung am grössten war. Ich erhielt z. B. folgende Zahlen.

	$\delta$ des Max.
richtige Stellung. . . . .	23,8'
5 mm nach links verschoben	23,9
5 mm nach rechts „	24,5

Weitere Fehlerquellen, denen mein Apparat ausgesetzt sein konnte, vermag ich nicht zu finden. Es handelt sich nun darum, zu zeigen, welche Uebereinstimmung in der Lage des Maximums bei derselben Temperatur, aber verschiedenen Messungsreihen, vorhanden war. Ich führe dazu am besten die Resultate einer Reihe von Messungen über die Lage des Maximums im Spectrum heisser  $\text{CO}_2$  an, bei welchen die Temperatur der Spirale immer ungefähr die gleiche war, die sich aber dadurch unterscheiden, dass zwischen ihnen die Spectrometeranordnung neu justirt war, dass der Spalt zur Hälfte bedeckt war etc. Bei einer Temperatur von  $950^\circ \text{C}$ . unten im Gasstrom ergaben sich z. B. so aus verschiedenen

Messungen  $29^{\circ}22,0'$ ,  $21,8'$ ,  $22,0'$ ,  $21,3'$ ,  $21,0'$  (bei diesen zwei war der Spalt theilweise bedeckt),  $21,9'$ ;  $21,9'$ .

Man sieht, dass diese Zahlen voneinander höchstens um  $1'$  differiren, während eine Verschiebung bis zur Höhe von  $5'$  beobachtet wurde.

Stellt man die Flamme eines Bunsenbrenners einmal vor den Spalt und dann tiefer und tiefer unter ihn, so kann man ebenfalls an den Flammengasen den Einfluss der Temperatur untersuchen. Ich fand so z. B. die folgenden Zahlen für die Lage des Maximums der  $\text{CO}_2$ -Strahlung der Flamme:

Flamme vor dem Spalt	}	$29^{\circ}21,2'$
Temp. ca. $1460^{\circ}\text{C.}$		
ca. 1 cm unterhalb	}	$29^{\circ}21,5'$
Temp. in d. Gasen $1200^{\circ}$		
ca. 5 cm unterhalb	}	$29^{\circ}24,0'$
Temp. = $870^{\circ}$		
ca. 7 cm unterhalb	}	$29^{\circ}25,0'$
Temp. = $578^{\circ}$		

Eine dritte Controlle erhält man, wenn man die Verbrennungsgase, die aus dem Cylinder eines Argandbrenners aufsteigen, bei verschiedener Flammenhöhe des Brenners untersucht. Diese Methode ergibt zugleich eine sehr constante Strahlung, wenn man das obere Ende des Cylinders nahe unter den Spalt bringt. Es wurden dabei z. B. folgende Zahlen erhalten:

Temp. der Gase vor dem Spalt:	$1174^{\circ}$	$1120$	$1090$	$1060$	$614$	$327$	$270$
Lage des $\text{CO}_2$ -Maximums:	$29^{\circ}23,3'$	$23,6$	$23,6$	$24,0$	$24,8$	$25,8$	$26,8$

Drei der Curven, welche diese Zahlen ergeben, finden sich auf Fig. 10.

Vergleicht man nun die Zahlen für die Lage der Maxima, die nach diesen drei verschiedenen Methoden erhalten sind, so ergibt sich Folgendes:

Von der Temperatur der Bunsenflamme,  $1460^{\circ}\text{C.}$ , bis zu einer Temperatur von  $578^{\circ}$  seiner Flammengase rückt das Maximum von  $21,2'$  bis  $25'$ ; bei den Gasen über dem Argandbrenner von  $23,3'$  bis  $26,8'$ , entsprechend einer Temperaturänderung von  $1174^{\circ}$  bis  $270^{\circ}\text{C.}$  Für den heissen  $\text{CO}_2$ -Strom rückt es ebenfalls von  $21,8'$  bis  $27'$  mit fallender Temperatur; aber die Temperaturangaben sind hier viel niedriger, als bei den Flammengasen. Bedenkt man aber, dass sich die Schmelz-

stelle bei der  $\text{CO}_2$  in einem relativ schwachen Gasstrom von 3 bis 4 mm Durchmesser befindet, während sie bei den Flammengasen von einem starken Gasstrom von einigen Centimetern Dicke rings umgeben ist, so erscheint der Schluss gerechtfertigt, dass die Schmelzstelle des Thermoelementes in dem schwachen und dünnen Gasstrom die Temperatur des Gases nicht völlig annimmt. Dieser Schluss steht im Einklang mit den Beobachtungen p. 420. Die Temperatur des strahlenden Gasstromes muss bei hoher Weissgluth der Spirale (ca.  $1500^\circ \text{C.}$ ) ca.  $1200^\circ \text{C.}$  gewesen sein, als das Maximum bei  $29^\circ 21,8'$  gefunden wurde. Dann reihen sich die Beobachtungen für die Kohlensäure in diejenigen für die Flammengase ein.

Ob die Kohlensäure mit mehr oder weniger Wasserdampf gemischt ist, ist für die Lage des Maximums gleichgültig. Z. B. ergab ein Versuch, bei dem man zugleich  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  durch die Spirale blies, für das  $\text{CO}_2$ -Maximum bei höchster Temperatur die Lage  $21,9'$ . Blies man dann nur  $\text{CO}_2$  hindurch, so ergab sich bei sehr viel grösseren Strahlungsintensitäten ebenfalls die Lage  $21,9'$ . Das Gas wurde in beiden Fällen so regulirt, dass es ungefähr gleich heiss wurde und die Spirale gleich abkühlte.

Eine ähnliche Verschiebung mit der Temperatur erleidet das Hauptmaximum des  $\text{H}_2\text{O}$ -Spectrums. Aber es ist hier viel schwieriger zu constatiren, weil es mir erstens nicht gelungen ist, den Wasserdampfstrom so constant herzustellen, wie den  $\text{CO}_2$ -Strom, weil zweitens die Intensität dieser Strahlung schwächer ist und man infolgedessen nicht zu so tiefen Temperaturen hinabgehen kann, wie bei  $\text{CO}_2$ . Immerhin kann ich die Verschiebung auch hier behaupten.

In der folgenden Tabelle finden sich Messungen bei drei verschiedenen Temperaturen, bei denen der Dampfstrom fast so constant war, wie bei der  $\text{CO}_2$ .

Die Lage des Hauptmaximum des Wasserdampfes bei verschiedener Temperatur.

	30°	15'	20'	22'	24'	26'	28'	30'	33'	35'	38'
Temp.	1000	37,7	105,8	143,4	182,6	187,3	184,3	175,5	157,0	132,2	80,9
unten	750	29,8	69	94	107	109	108	98	78	57	35
	510	2,2	9,5	14	17,7	20	21,4	20,3	15,7	12,5	7,2

Diese drei Curven sind Fig. 11 aufgetragen. Die Maxima liegen folgendermaassen:

Temperatur	1000°	760°	510°
$\delta$ des Maximum 30° +	26,0'	26,4'	28,0'

Aehnlich, aber nicht so störungsfrei, verliefen eine Reihe weiterer Messungsreihen. Für hohe Temperaturen (900°) der Spirale fand sich das Maximum bei  $\delta = 30^\circ 26,0', 27,3, 27,5, 26,4, 27,8$ . Für niedere (500°) bei  $\delta = 30^\circ 28,7, 28,0, 27,5, 30,3$ .

Aus den Spectren heissen Wasserdampfes allein ist die Verschiebung nur eben ersichtlich. Nehmen wir aber die Strahlung des Bunsenbrenners und seiner Gase dazu, so wird sie deutlicher.

Im Bunsenbrenner liegt die höchste Stelle bei  $30^\circ 25,5'$ . In seinen 1000° heissen Flammengasen 2 cm über der Flamme bei 26,3'. In den Flammengasen über dem Cylinder des Argandbrenners liegt sie folgendermaassen:

Temperatur 1120	420
$\delta$ Maximum 27,0'	28,0'

Bezüglich der Temperaturbestimmung des heissen  $H_2O$ -Dampfstromes sind dieselben Schlüsse zu ziehen, wie bei dem  $CO_2$ -Strom. Die Lage dieses Maximums war unabhängig von der Menge Kohlensäure, die dem Wasserdampfe beigemischt war.

Man kann verschiedene Gründe für solche Verschiebung anführen. Z. B. eine einseitige Verschiebung der Linien in den Banden, oder ein Auftreten neuer Linien vorzugsweise an einer Seite der Bande. Diese Sache genauer zu untersuchen, ist mit dem Bolometer zur Zeit noch unmöglich. Dazu muss die spectrobolometrische Methode noch erheblich verfeinert werden.

Aehnliche Beobachtungen an Linien und Banden sind bisher nur wenige mitgetheilt. Liveing und Dewar finden <sup>1)</sup>, dass die Sauerstoffabsorptionsbanden *A* und *B* für flüssigen Sauerstoff zwar an derselben Spectralstelle liegen, wie für gasförmigen, aber eine andere Intensitätsvertheilung zeigen.

1) Liveing u. Dewar, Science, 23. September 1892.



Ferner liegen in der Zeichnung des Absorptionsspectrum des Wassers, welche H. Becquerel<sup>1)</sup> gibt, die von ihm mit  $A'$ ,  $A''$  und  $A'''$  bezeichneten Absorptionsstreifen nahe an der gleichen Spectralstelle, wie die gleichbenannten Streifen im Sonnenspectrum, welche also wahrscheinlich von gasförmigem Wasserdampf herrühren; aber alle drei erscheinen etwas nach kürzeren Wellen gerückt; vor allem schreibt Langley<sup>2)</sup> über die von ihm entdeckten langwelligen terrestrischen Banden im Sonnenspectrum, z. B.  $X$  und  $Y$ , die bei 2,6 und 4, 4 liegen und wahrscheinlich durch die Absorption des Wasserdampfes und der  $\text{CO}_2$  der Atmosphäre entstanden sind: „While the position of a line or band caused by light from the center of the sun is in the upper spectrum, unchangeable, in this extreme lower spectrum (if we could photograph it, like the upper, on cold and hot days, with high sun and with low), the absorption would be seen to increase, not symmetrically with the center of the band, but more on one side than another, so as to considerably modify the position of greatest absorption. This seems to be the explanation of a curious fact, which could not have been anticipated in advance of observation; that is, that the centers of several of these bands and lines are under some conditions found to be shifted to a recognizable extent, and hence their wave-lengths are, within certain limits, variable.“

Ausser der Beobachtung von Becquerel liegen noch mehrere vor, welche es wahrscheinlich machen, dass nahe dieselben Schwingungsperioden erhalten bleiben, wenn das Gas in den flüssigen Zustand gelangt. Julius findet eine Wasserabsorption nahe an der Stelle der stärksten Emission des Gases. Ångström erhält nahe gleiche Absorptionscurven für für Flüssigkeiten und ihre Dämpfe. Olszewski<sup>3)</sup> und besonders Liveing und Dewar<sup>4)</sup> erhalten dieselben Absorptionen im gasförmigen und flüssigen Sauerstoff.

Im Folgenden gebe ich eine Uebersicht über die

1) H. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. (5) **30**. p. 1. 1883.

2) Langley, Am. Journ. of S. a. A. III (5) **36**. p. 404. 1888.

3) Olszewski, Wied. Ann. **33**. p. 570. 1888.

4) Liveing u. Dewar, Philos. Mag. p. 286. 1888; Proc. Roy. Soc. **46**. p. 222. 1889; Science, 23. September 1892.

Wellenlängen der untersuchten Maxima nach der Dispersionscurve p. 422.

Das Maximum der  $\text{CO}_2$  erstreckt sich von  $4,4 \mu$  bis  $5,2 \mu$ . Seine höchste Stelle liegt bei verschiedenen Temperaturen bei folgenden Wellenlängen:

Strahlungsquelle	Temp. ° C.	$\mu$
Bunsenbrenner . . . . .	1460	4,84
$\text{CO}_2$ -Strom . . . . .	(930?)	4,82
Flammengase vom Argand- oder Bunsenbrenner . . {	1174	4,78
	870	4,76
$\text{CO}_2$ -Strom . . . . .	(600?)	4,75
Flammengase . . . . .	600	4,73
$\text{CO}_2$ -Strom . . . . .	(200?)	4,73
Flammengase . . . . . {	327	4,71
	270	4,68
$\text{CO}_2$ -Strom . . . . .	(110?)	4,68

Hr. W. H. Julius gibt als Wellenlänge der  $\text{CO}_2$ -Strahlung des Bunsenbrenners  $4,32 \mu$  an.

Das Hauptmaximum der Wasserdampfstrahlung liegt zwischen den Wellenlängen  $2,1$  und  $3,2 \mu$ . Seine höchste Erhebung liegt im Bunsenbrenner bei  $2,84 \mu$ . Bei den Flammengasen desselben oder des Argandbrenners, sowie bei heissem Wasserdampf je nach der Temperatur bei Wellenlängen zwischen  $2,83 \mu$  und  $2,71 \mu$ .

Julius gibt für das Maximum des Wasserdampfes im Bunsenbrenner die Wellenlänge  $2,61 \mu$  an.

Die übrigen Maxima des heissen Wasserdampfes bei höchster Temperatur der Spirale liegen bei folgenden Spectrometerablenkungen resp. Wellenlängen:

von	bis	Maximum	Intensität
$\delta = 25^\circ 12'$	$25^\circ 25'$	$25^\circ 19'$	9
$\delta = 25^\circ 35'$	$7,98 \mu$	$25^\circ 40'$	13
		$26^\circ 45'$	22
		$8,14 \mu$	29
$7,22 \mu$	$5,96$	$6,58$	28
$2,11$	$1,59$	$1,83$	23,5
$1,59$	$1,16$	$1,40$	geringe Erhebung.

Diese Erhebungen traten in dem Spectrum der Bunsenflamme ungefähr an denselben Stellen auf. Von den Er-

hebungen bei  $1,40$  und  $1,83 \mu$  hat Julius nichts gefunden, von denjenigen bei längeren Wellen nur Andeutungen, welche eine nähere Angabe nicht zulassen. Den Grund sehe ich darin, dass meine Bolometeranordnung empfindlicher war und meine Spectralanordnung infolge der Hohlspiegel ein schärferes Spectrum ergab.

Auch die Differenzen in den Wellenlängenangaben, die bei dem Wassermaximum  $0,23 \mu$  und bei dem  $\text{CO}_2$ -Maximum  $0,52 \mu$  betragen, können in einer mangelhaften Beschaffenheit der Julius'schen Anordnung begründet sein. Wahrscheinlicher ist es aber, dass seine Zahlen die richtigeren sind, weil er ein Steinsalzprisma mit besser bestimmter Dispersion benutzte. Die Dispersion des Steinsalzes hat Langley nach einer sehr sicheren Methode bestimmt. Die Dispersion des Fluorits ist nur nach der Methode der Interferenzstreifen, die von Esselbach<sup>1)</sup> und E. Becquerel zuerst benutzt ist, von Rubens und Snow und bis  $1,9 \mu$  nach einer ähnlichen, zuerst von Mouton<sup>2)</sup> benutzten Methode von Carvallo<sup>3)</sup> bestimmt.

Diese Methoden haben wohl kaum die Genauigkeit der Langley'schen, welcher die Wellenlängen mit dem Gitter bestimmte. Damit, dass die Hrn. Rubens und Snow für Steinsalz keine grosse Abweichung von den Langley'schen Bestimmungen erhalten, scheint mir noch nicht bewiesen, dass ihre Bestimmungen für Fluorit ebenso richtig sind.

Ich schliesse mich der Ansicht von Julius und Ångström an, dass die Banden  $X$  und  $Y$ , welche Langley<sup>4)</sup> bei den Wellenlängen  $2,6$  resp.  $2,8 \mu$  und  $4,4 \mu$  des Sonnenspectrum erhielt, durch die Absorption in dem Wasserdampf und der Kohlensäure der Erdatmosphäre entstanden sind. Die von mir bei  $1,40 \mu$  und  $1,83 \mu$  gefundenen Emissionsmaxima scheinen mit den tiefen Banden  $\text{U}$  und  $\text{Q}$  des Langley'schen Sonnenspectrums zu coincidiren.

Meine Beobachtungen mit heisser Luft und heissem Sauerstoff ergeben keine neuen hervortretenden Erhebungen im Spectrum, trotzdem die Empfindlichkeit des Bolometers sehr

1) Esselbach, Pogg. Ann. 98. p. 513. 1865.

2) Mouton, Compt. rend. 88 u. 89, 1879.

3) Carvallo, Compt. rend. 116. p. 1189. 1893.

4) Langley, Am. Journ. of Sc. (3) 36. p. 397. 1888.

hoch und der Spalt schliesslich  $\frac{1}{2}$  mm breit genommen wurde, und trotzdem dann der Wasserdampf und die Spuren von  $\text{CO}_2$ , welche sich in der Luft befanden, Ausschläge bis 100 mm an den betreffenden Spectralstellen erzeugten. Es steht dies mit den alten Beobachtungen von Tyndall im Einklang, nach welchen die Gesamtemission von Luft, Sauerstoff etc. unmerkbar war, wenn diejenige der Kohlensäure  $18^\circ$  Ausschlag an seiner Thermosäule hervorrief. Ebenso wies Hr. Röntgen<sup>1)</sup> starke Absorptionen durch  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf nach, während er für die einfachen Gase nichts erhielt. Die Curven, welche ich für Luft und O beobachtete, finden sich für den wichtigsten Spectralbezirk Fig. 12. Curve 2 ergab sich für die Anordnung mit 0,5 mm breitem Spalte und hoher Empfindlichkeit, wenn kein Gas durch die Röhre geblasen wurde. Fig. 1 entstand, wenn Luft, Fig. 3, wenn O durch die Spirale geblasen wurde. Die Spectren für kleinere  $\delta$  als  $28^\circ$  erheben sich nirgends mehr bedeutend.

Ich glaube nicht, dass mir eine neue Erhebung von 3 mm in der Curve hätte entgehen können. Da bei diesen Versuchen die Kohlensäure in der Zimmerluft etwa  $30 \times 3$  mm Ausschlag erzeugt, während höchstens 0,1 Proc. davon vorhanden war, so folgt, dass der Stickstoff, von dem ca. 80 Volumentheile vorhanden sind, mit einer mindestens  $30 \cdot 10 \cdot 80$  d. i. 24 000 mal geringeren Intensität strahlt, als die Kohlensäure; ebenso der Sauerstoff der Luft mit einer 6000 mal geringeren Intensität, falls beide Gase, wie anzunehmen, hervorragende Maxima emittiren. Aber diese Gase strahlen durch eine kalte, verhältnissmässig dicke Schicht derselben Gase (im Apparate). Es könnte ihre Strahlung in dieser Schicht vollständig absorbiert sein.

Weiter ergibt sich, dass die Strahlungen der Luft, welche Hr. Hutchins<sup>2)</sup> gemessen hat, nichts weiter waren, als diejenigen des Wasserdampfes und der Spuren von Kohlensäure, welche sich in dieser Luft befanden. Wegen der Unmöglichkeit, Kohlensäure und Wasserdampf im Sinne der Spectralanalyse bei grösseren Gasmengen völlig auszuschliessen, wird

1) W. C. Röntgen, Wied. Ann. 23. p. 1. 1884.

2) C. C. Hutchins, Am. Journ. of. Sc. (3) V. 43. p. 357. 1892.

man überhaupt die Gesamtemission dieser Gase nicht untersuchen dürfen, um weitere Kenntniss über ihre Emission zu erlangen. Es muss die spectrale Untersuchung jedenfalls vorhergehen. Ich zweifle nicht, dass auch diese Gase ihre Spectren zeigen werden, wenn man entweder die Empfindlichkeit des bolometrischen Apparates <sup>1)</sup> noch erheblich steigert, oder die Gase in dickeren resp. heisseren Schichten strahlen lässt: Eine Anordnung, die allerdings grössere Mittel erfordert.

Die Hauptresultate der vorstehenden Arbeit sind kurz folgende:

Gase können infolge ihrer Temperatur ein discontinuirliches Spectrum emittiren; damit fällt die gegentheilige Anschauung des Hrn. Pringsheim.

Diese Emission ist für  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es zeigte sich eine Intensitätsverschiebung innerhalb der Emissionsmaxima mit abnehmender Temperatur. Diese Thatsache konnte nachgewiesen, aber nicht interpretirt werden.

Die von Hrn. Julius entdeckten Emissionsmaxima der Flammen sind aufzufassen als eine reine Temperaturstrahlung, für welche der chemische Process unwesentlich ist.

Hannover, Juli 1893.

---

1) Der event. ein Vacuumapparat sein müsste.

### 3. Die Bewegung gezupfter Saiten; von O. Krigar-Menzel und A. Raps.

(Aus d. Sitzungsber. v. 15. Juni 1893 d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch.  
mitgetheilt von den Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. X.)

In einem früheren Bericht<sup>1)</sup> ist von uns eine Methode beschrieben worden, welche erlaubt, den zeitlichen Verlauf der Bewegung eines Punktes einer schwingenden Saite zu photographiren. Dieselbe wurde damals zunächst zur Untersuchung der Schwingungen gestrichener Saiten verwendet, also einer durchaus stationären periodischen Bewegung. Solche in ihrer Form unveränderliche Schwingungen konnten auch schon vor Auffindung unserer Beobachtungsart mit Hülfe des Vibrationsmikroskopes genau studirt werden; der Vorzug unserer Methode bestand in jenem Falle ausser ihrer grösseren Einfachheit hauptsächlich in der von menschlicher Auffassung unbeeinflussten, objectiven Fixirung der Schwingungsfiguren. Wir sind nun dazu übergegangen, die Figuren bei gezupften Saiten zu photographiren<sup>2)</sup> und haben dadurch Bewegungen festgestellt, welche wegen ihres schnell veränderlichen Verlaufes bisher wohl noch nie genau verfolgt werden konnten. Die gewonnenen Resultate bestätigen übrigens die Vorstellungen, welche man sich aus theoretischen Ueberlegungen von den durch das Zupfen eingeleiteten Bewegungen gebildet hatte, so weit vollkommen, als die in jener Theorie vernachlässigten Nebenumstände noch ohne merklichen Einfluss sind, d. i. während der ersten Perioden nach Beginn der Bewegung. Die weiteren Perioden zeigen jedoch Veränderungen, von denen nachher ausführlich gesprochen werden soll. Es war mithin von besonderem Interesse, den Beginn der Bewegung, also etwa die ersten 10—20 Perioden festzuhalten, und diese Forderung erheischte eine etwas complicirtere Einrichtung der bis dahin

1) O. Krigar-Menzel u. A. Raps, Sitzungsber. d. Ak. d. Wissenschaft z. Berlin, 1891. p. 613—629; Wied. Ann. 1891. 44. p. 623—641.

2) Auch geschlagene Saiten werden gegenwärtig im hiesigen physikalischen Institut von Hrn. Kaufmann mit Erfolg nach dieser Methode beobachtet.

sehr einfachen Ausrüstung unserer Versuche, wie dieselbe in dem zu Anfang citirten Berichte ausführlich beschrieben ist. Bei der Aufnahme gestrichener Saiten konnte man nämlich die Saitenbewegung durch Bogenführung mit der rechten Hand mehrere Secunden lang unverändert erhalten und in einem beliebigen Augenblick durch einen Druck der linken Hand einen Contact schliessen, welcher den Momentverschluss auslöst und so die Aufnahme bewirkt; auch hatte man bei richtiger Haltung des Bogens die Gewähr, dass die Bahn des beobachteten Punktes nicht aus der verticalen Ebene des Spaltbildes hinausführte. Bei den gezupften Saiten machen aber diese beiden Umstände Schwierigkeiten. Erstens ist es fast unmöglich, das Zupfen der Saite und das Oeffnen des Momentverschlusses ganz rechtzeitig aus freier Hand auszuführen, und zweitens geht die Bewegung einer mit Finger oder Stift freihändig gezupften Saite meistens aus der gewünschten Ebene heraus: die Bahnen werden elliptisch und die Aufnahmen unscharf.

Diesen beiden Umständen wurde durch die Herstellung eines besonderen *Zupfapparates* abgeholfen. Den wesentlichen Theil dieser Einrichtung stellt Fig. 1a dar. In *a* ist der Querschnitt der Saite in seiner Ruhelage gezeichnet. Soll dieselbe gezupft werden, so zieht man sie nach unten, hakt sie unter dem Zupfer *c* ein und drückt sie gegen den Anschlag *b*. Dieser Anschlag ist so gestellt, dass er die Saite in einer Lage *a'* festhält, welche senkrecht unter der Ruhelage *a* liegt. Wird nun der Zupfer *c* in der Richtung des in der Figur gezeichneten Pfeiles zurückgezogen, so wird dadurch die Saite losgelassen, und der gezeichnete Querschnitt kann nur in der verticalen Geraden *a'a''* auf- und abschwingen, da der Anschlag *b* jede horizontale Zugcomponente des Zupfers vernichtet. Sowohl Zupfer wie Anschlag lassen sich je nach der Lage der Saite und der gewünschten Amplitude genau einstellen. Dabei darf das obere Ende des Anschlages die Saite selbst nicht oder nur so wenig überragen, dass dieselben nach der ersten freien Schwingung nicht mehr gegen denselben schlägt. Aus Fig. 1b, welche senkrecht zur Fig. 1a gesehen ist und daher die Saite *a'* der

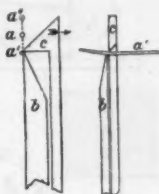


Fig. 1a. Fig. 1b.



Länge nach zeigt, kann man erkennen, dass Zupfer und Anschlag, ähnlich einer Scheere, so gefeilt sind, dass eine Berührung zwischen denselben und der Saite nur in einem Punkte stattfindet, und daher der in der Theorie angenommene Anfangszustand der Saite in hinreichender Weise erfüllt ist. Der Zupfer *c* ist an einem Hebel *f* (Fig. 2) verstellbar befestigt; dieser ist drehbar um die Axe *d*, wird darin beschränkt durch die verstellbaren Anschläge *g* und *h* und wird durch eine Feder gegen den Anschlag *h* gedrückt, sodass der Zupfer in der Lage bleibt, wo er die Saite festhalten kann. Dieser Hebel *f* wird nicht direct mit der Hand bewegt, sondern durch

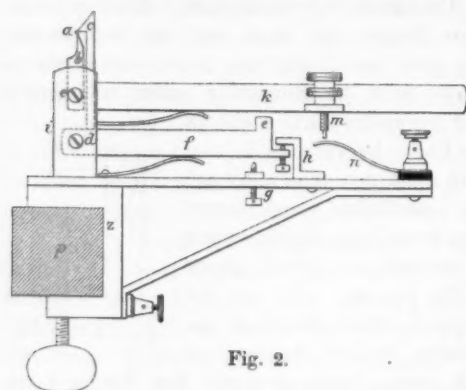


Fig. 2.

Vermittelung des ebenfalls durch Federdruck hochgehaltenen Hebels *k*. Dieser Handhebel drückt bei der Benutzung erstens auf den Ansatz *e* des Hebels *f* und schliesst zweitens einen Contact zwischen der Feder *n* und der Spitze der am Hebel selbst ver-

stellbar befestigten Schraube *m*; der hierdurch geschlossene Strom löst den Momentverschluss aus. Von der Stellung dieser Schraube *m* und von der Geschwindigkeit des Niederdrückens hängt es ab, welchen Abschnitt der Saitenbewegung man auf den Photographien festhält. Der Apparat ist stets so eingestellt gewesen, dass der Contact vor dem Loslassen der Saite geschlossen wurde, aber der Momentverschluss ist wegen der zu bewegenden Massen soweit träge, dass bei sehr schnellem Niederdrücken die Saite in Bewegung kommt, noch bevor die Aufnahme beginnt. Bei sehr langsamem Niederdrücken kann dagegen der Momentverschluss schon wieder geschlossen sein, noch ehe die Saite losgelassen ist. Übung lehrt sehr bald das richtige Maass treffen. Mittels der Schraub-

zwinge  $z$  kann der Apparat an jeder beliebigen Stelle eines in Fig. 2 im Querschnitt gezeichneten einfachen Saitenhalters  $p$  festgeklemmt werden, sodass man die Zupfstelle beliebig variiren kann.

Für die Abmessung des Zupfpunktes wie auch für die Auffindung bestimmter geforderter Lagen desselben bewährte sich als bequemes und genaues Hülftsmittel das Ohr. Wenn nämlich die Saite unter dem Zupfer eingehakt ist, so haben beide Theile der Saite einen ihrer Länge entsprechenden Eigenton, gleich als wäre der Zupfer ein fester Steg. Aus dem Intervall beider Töne, welches sehr genau angegeben oder auch durch kleine Verschiebungen des Zupfapparates leicht rein gestimmt werden kann, folgt dann direct das Längenverhältniss der beiden Saitentheile. Soll der Zupfer z. B. genau in  $\frac{1}{4}$  der Saitenlänge angreifen, so müssen beide Saitentheile eine reine Duodecime erklingen lassen, während z. B. eine kleine Terz anzeigen würde, dass der Zupfer in  $\frac{5}{11}$  angreift etc. Der von dem Spaltbild getroffene Beobachtungspunkt wurde mit einem Maassstab abgemessen, die rationalen Theilpunkte auch wohl durch Knotenbestimmung der Partialtöne gefunden. Soviel über die Beobachtungsmethode.

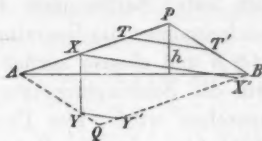


Fig. 3.

Bevor wir nun zur Betrachtung der gewonnenen Photographien übergehen, wird es zweckmässig sein, vorher an die Vorstellungen zu erinnern, welche man sich nach der üblichen Theorie von der Bewegung gezupfter Saiten gebildet hat. Die Saite stellt in der Anfangslage eine gebrochene gerade Linie  $APB$  (Fig. 3) dar. Vervollständigen wir die Figur durch die gebrochene Linie  $BQA$  zu einem Parallelogramm, dessen Diagonale  $AB$  die Ruhelage der Saite darstellt, so ist diese Fläche das Schwingungsfeld, welches während jeder Periode von der Saite hin und zurück durchstrichen wird und zwar in Form einer sich selbst parallel bleibenden Geraden, deren Richtung bei kleinen Schwingungen (auf welche wir unsere Betrachtungen beschränken) senkrecht steht auf der Halbiringlinie des Winkels  $APB$ . Diese Gerade tritt

im Beginn der Bewegung im Punkte  $P$  in das Schwingungsfeld ein, durchstreicht dasselbe mit constanter Geschwindigkeit, bis sie in  $Q$  dessen Grenze erreicht. Dort aber kehrt dieselbe ohne Aufenthalt um und läuft mit derselben Geschwindigkeit zurück bis  $P$ , worauf dasselbe Spiel sich wiederholt. Wir können sagen, die Lage dieser Transversale ist bestimmt durch einen auf ihr gelegenen Punkt, den Leitpunkt, welcher mit constanter Geschwindigkeit den Umfang des Parallelogramms fortdauernd durchläuft, etwa in der Richtung  $PAQBPAQB$ . Diese Geschwindigkeit ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $a$  der transversalen Wellen auf der Saite. Die Form der Saite wird in jedem Augenblick zusammengesetzt aus der innerhalb des Parallelogramms gelegenen Strecke dieser Transversale und den beiden Strecken des Umfanges, welche von den Schnittpunkten jener Linie nach den festen Saitenenden  $A$  und  $B$  führen; also hat die Saite nacheinander die Gestalten  $APB$ ,  $ATT'B$ ,  $AXX'B$ ,  $AYY'B$ ,  $AQB$  und ebenso zurück. Daraus kann man leicht herleiten, wie die Schwingungsfigur eines einzelnen Punktes der Saite aussehen wird. Der Punkt  $X$  z. B. wird nach Beginn der Saitenbewegung in Ruhe bleiben, bis der Leitpunkt von  $P$  bis  $X$  gekommen ist, von da an wird er mit constanter Geschwindigkeit bis  $Y$  herabsteigen, während der Leitpunkt den Weg  $XXY$  zurücklegt; in  $Y$  bleibt der Beobachtungspunkt wieder in Ruhe, bis der Leitpunkt den Weg  $XQY'$  durchlaufen hat; darauf setzt er sich mit derselben Geschwindigkeit, mit welcher er abgestiegen war, aufwärts in Bewegung und erreicht, wenn der Leitpunkt in  $X'$  angelangt ist, seine ursprüngliche Lage  $X$  wieder, um dort zu ruhen, bis der Leitpunkt den Weg  $X'BPX$  vollendet hat. Darauf beginnt das Spiel von neuem. Da die vom Leitpunkt zurückgelegten Wege proportional der seit Beginn verstrichenen Zeit sind, haben wir im Vorangehenden direct eine Beschreibung der Schwingungsfigur. Der anfänglichen Ruhe entspricht eine horizontale Strecke, darauf folgt eine abwärts geneigte Strecke, unten wiederum ein horizontales Stück, dann eine aufsteigende Strecke von gleicher Neigung, wie jene absteigende und in der oberen Lage wieder eine horizontale Strecke etc., wie dies aus Fig. 4 zu ersehen ist. Die quantitativen Verhältnisse sind folgende:

Es sei  $l$  die Länge der Saite (Fig. 3),  $AX = x$  die Abmessung des Beobachtungspunktes und  $AP = \xi$  diejenige des Zupf-punktes. Die Höhe  $h$ , bis zu welcher der letztere durch den Zupfer aus der Ruhelage gehoben ist, wurde in der Figur der Deutlichkeit wegen zu gross gezeichnet; dieselbe ist stets so klein, dass die Abmessungen auf dem Parallelogramm-Umfang gleich ihren Projectionen auf der Linie  $AB$  gesetzt werden können; deshalb ist auch der ganze Umfang des Parallelogramms gleich  $2l$ .

Nennen wir  $t$  die vom Beginn der Bewegung gezählte Zeit, so ist der vom Leitpunkt zurückgelegte Weg gleich  $a \cdot t$ . Um die Vorstellungen zu fixieren, wollen wir einmal annehmen, dass  $\xi \geq l/2$  und  $x \leq l - \xi$  ist, wie dies auch in Fig. 3 gezeichnet ist. Dann sind die einzelnen Stationen des Leitpunktes in folgenden Abständen gelegen:

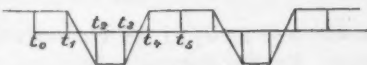


Fig. 4.

$$\begin{array}{lll} PX = \xi - x & \text{also:} & at_1 = \xi - x \\ XA = AY = x_i & & PA Y = at_2 = \xi + x \\ YQ = QY = l - \xi - x & & PAQY = at_3 = 2l - (\xi + x) \\ Y'X = 2x & & PAQX = at_4 = 2l - (\xi - x) \\ X'BP = \xi - x & & PAQB P = at_5 = 2l \end{array}$$

In Fig. 4 sind die soeben definirten Zeitpunkte  $t_1, t_2, \dots, t_5$  in ihrer Bedeutung für die Figuren markirt. Die Bestimmung  $\xi \leq l/2$  können wir stets erfüllen, indem wir die Abscissen von dem dem Zupfpunkt fernerem Saitenende aus messen. Die Bedingung  $x \leq l - \xi$  ist aber eine Beschränkung. Doch ist ebenso leicht die  $t_1 \dots t_5$  für andere Lagen von  $x$  zu bestimmen. Wir stellen hier diese Werthe für alle möglichen Lagen  $x$  zusammen:

$\pi$ stets $\equiv l/2$	$a t_1$	$a t_2$	$a t_3$	$a t_4$	$a t_5$
$l - 0$	$\pi - x$	$2l - \pi + x$	$2l - \pi - x$	$2l - \pi + x$	$2l$
$\pi$	$\pi - x$	$2l - \pi - x$	$\pi + x$	$2l - \pi + x$	$2l$
$x$	$-\pi + x$	$2l - \pi - x$	$\pi + x$	$2l + \pi - x$	$2l$
$\pi$					
$x$					
$l$					

In allen Fällen verhalten sich die Längen der oberen und unteren Horizontalstrecke zu einander wie die absoluten Beträge  $|\xi - x|$  und  $|l - \xi - x|$ . Hat man den Beobachtungs-

punkt  $x$  symmetrisch zum Zupfpunkt  $\xi$  gelegt, sodass  $x = l - \xi$  ist, so degenerirt die untere Horizontalstrecke in einen Punkt; die beiden schrägen Strecken bilden dann eine Spitze.

Die analytische Darstellung der im Vorangehenden beschriebenen Bewegung ist als Superposition der einfachen Partialschwingungen gegeben durch die Gleichung:

$$(1) \quad y = \frac{2h^2}{\pi^2 \xi(l-\xi)} \sum_{a=1}^{\infty} \frac{1}{a^2} \sin a \pi \frac{\xi}{l} \sin a \pi \frac{x}{l} \cdot \cos a \pi t,$$

wobei  $n = 2\pi a / 2l$  die Schwingungszahl des Grundtones der Saite für  $2\pi$  Sekunden bedeutet. Dieser Ausdruck ist das Integral der Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = a^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}$$

unter Berücksichtigung der Grenzbedingungen, dass  $y$  für  $x = 0$  und  $x = l$  zu allen Zeiten  $= 0$  sei und der Anfangsbedingungen, dass für  $t = 0$  die Gestalt der Saite gegeben ist durch die beiden geraden Linien  $y = h x / \xi$  für  $(x < \xi)$  und  $y = h(l - x) / (l - \xi)$  für  $x > \xi$ , während  $\partial y / \partial t$  für  $t = 0$  auf der ganzen Saite gleich 0 ist. Diese Theorie nimmt keine Rücksicht auf Ableitung der Energie durch die Endlager und stellt daher eine für alle Zeiten fortbestehende genau periodische Bewegung dar.

Nun können wir zur Betrachtung der photographirten Schwingungsfiguren übergehen, von denen eine kleine Auswahl auf der beigegebenen Tafel X in Lichtdruck wiedergegeben ist. Die ersten Perioden dieser Figuren zeigen vollkommene Uebereinstimmung mit dem erwarteten Verlauf, und auch Messungen ihrer Abscissen haben die Richtigkeit der oben zusammengestellten Werthe von  $t_1 \dots t_6$  als Functionen von  $\xi$  und  $y$  in sehr befriedigender Weise bestätigt. Die weiteren Perioden zeigen dagegen Veränderungen ganz gesetzmässiger Art. Die ursprünglich horizontalen Strecken nehmen geringe, aber mit jeder weiteren Periode wachsende Neigungen an und zwar die obere Strecke abwärtsführende, die untere aufwärtsführende Neigungen. Ferner zeigen die steilen Strecken häufig eine schwache, aber ebenfalls mit der Zeit zunehmende Krümmung, deren convexe Seite nach der Vergangenheit (links)

gekehrt ist. Während dieser ganz typischen Veränderungen bleiben die Figuren meist noch scharfeckig; erst im noch weiteren Verlaufe werden dieselben abgerundet, die ursprünglich horizontalen Strecken werden dabei unregelmässig verbogen oder oft auch gekräuselt, sodass die ursprüngliche Gestalt der Figuren mehr und mehr verloren geht, während die Amplituden sich verkleinern.

Man kann nun die auffälligsten unter diesen fortschreitenden Veränderungen auch theoretisch erklären, wenn man der Wirklichkeit besser entsprechende Grenzbedingungen einführt. Der Schall einer Saite rührt nämlich zum allergrössten Theile davon her, dass die Lager, auf welchen die Enden der gespannten Saite ruhen und die damit verbundenen verhältnissmässig grossen Körper durch die Saitenschwingungen mitbewegt werden. Da wir indessen die Bewegungen dieser Körper nicht weiter verfolgen können, sondern uns auf die Bewegung der Saite selbst beschränken, so werden wir die Verhältnisse theoretisch dadurch ausdrücken, dass wir die beiden Endpunkte der Saite transversal beweglich aber durch Massenpunkte beschwert denken, welche im Verhältniss zur Masse sehr gross sind und durch starke elastische Kräfte nach ihrer Ruhelage hingezogen werden; auch wohl bei ihrer Bewegung einer der Geschwindigkeit proportionalen Reibungskraft unterliegen, welche letztere indessen bei der folgenden Betrachtung nicht berücksichtigt werden konnte.

Die ausführliche und exacte Darstellung dieser Theorie kann hier wegen ihrer Ausdehnung nicht vorgetragen werden, es sollen vielmehr hier nur so viel Andeutungen gemacht werden, als nöthig sind um einzusehen, dass die Gesetzmässigkeiten in dem Verlauf der photographirten Figuren ihre Erklärung finden. Das mechanische System, bestehend aus der gespannten Saite und den beiden elastisch festgehaltenen und schwer belasteten Endpunkten besitzt Eigentöne, welche sich nur sehr wenig von denen unterscheiden, die eine gleiche Saite mit absolut starr befestigten Endpunkten (ideale Saite) haben würde, ausserdem aber noch zwei Eigentöne, welche in nächster Nähe derjenigen liegen, welche die grossen Massen unter alleiniger Wirkung ihrer elastischen Kräfte ausführen würden. Die Schwingungszahlen aller Eigentöne dieses Systems

kann man berechnen, dieselben sind nicht genau harmonisch. Sobald man die stets der Wirklichkeit entsprechende Annahme macht, dass die zuletzt erwähnten beiden Eigentöne tiefer sind als die eigentlichen Töne der Saite, so zeigt die Theorie, dass die letzteren etwas höher liegen als bei der idealen Saite, und zwar der Grundton am meisten erhöht, die Obertöne um Beträge, die ungefähr reciprok der Ordnungszahl abnehmen. Wenn  $n$  der Grundton der idealen Saite ist, so haben die Eigentöne unseres Systems ungefähr folgende Werthe:

$$(2) \quad m_a = a \cdot n \cdot \left(1 + \frac{\varepsilon}{a^2}\right) \dots \dots \dots$$

$a = 1, 2, \dots \infty$

wo  $\varepsilon$  eine kleine positive Grösse bedeutet. Da die Saitenenden nicht absolut unbewegt bleiben, bilden dieselben auch nicht genau die Knotenpunkte der einzelnen Partialschwingungen, sondern diese Knoten liegen in sehr kleinen Entfernungen  $r_a$  davon, welche ungefähr reciprok dem Quadrate der Ordnungszahl abnehmen. Man kennt auf diese Weise die Form jeder einzelnen Partialschwingung; die Summe aller dieser, jede mit unbestimmter Amplitude, ist das allgemeine Integral, welches durch den bekannten Anfangszustand der gezupften Saite zu einer bestimmten Lösung gemacht wird. Diese Lösung hat nach Vernachlässigung von Gliedern, die in höherer Ordnung klein sind im wesentlichen die Form:

$$(3) \quad y = \frac{2 h l^2}{\pi^2 \xi (l - \xi)} \sum_{a=1}^{\infty} \frac{1}{a^2} \sin m_a \frac{x - r_a}{a} \cdot \sin m_a \frac{x - r_a}{a} \cdot \cos a n \left(1 + \frac{\varepsilon}{a^2}\right) t.$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem durch (1) gegebenen, so sieht man, dass alle drei trigonometrischen Functionen um kleine Grössen verändert sind, aber nur der Factor

$$\cos a n \left(1 + \frac{\varepsilon}{a^2}\right) t$$

ist im Stande, eine mit der Zeit fortschreitende Veränderung der Schwingungsfiguren zu erklären. Zerlegen wir:

$$\cos a n \left(1 + \frac{\varepsilon}{a^2}\right) t = \cos a n t - \frac{\varepsilon}{a} n t \sin a n t,$$

so zerfällt dementsprechend  $y$  in zwei Summen, deren erste



$\cos a n t$  enthält und sich zwar unendlich wenig von (1) unterscheiden mag, aber jedenfalls nicht um Beträge, welche sich mit der Zeit vergrössern. Wir können daher diesen ersten Theil der Zerlegung bei unserer jetzigen angenäherten Betrachtung mit der Darstellung der Idealbewegung (1.) identificiren. Dazu tritt nun, entsprechend dem zweiten Theil der Cosinuszerlegung der Ausdruck:

$$(4) \quad \eta = -\frac{2 h l^2}{\pi^2 \xi(t-\xi)} \cdot \varepsilon n t \cdot \sum_{a=1}^{\infty} \frac{1}{a^3} \sin m_a \frac{\xi - r_a}{a} \sin m_a \frac{x - r_a}{a} \sin a n t.$$

Der vor der Summe stehende Factor  $\varepsilon$  bewirkt, dass die Amplituden von  $\eta$  sehr klein gegen diejenigen der vollständigen Saitenbewegung  $y$  sind, der Factor  $n t$  indessen bewirkt, dass diese Amplituden proportional der seit Anfang der Bewegung verstrichenen Zeit wachsen. Es handelt sich nun darum, die Gestalt der durch diese Summe dargestellten Schwingungsfigur zu erkennen, und dabei wollen wir zunächst den anwachsenden Factor  $n t$  vor der Summe aus dem Spiel lassen; wir haben dann eine rein periodische Function von  $t$ . Da die Glieder der Reihe abnehmen wie  $1/a^3$ , so hat die Figur keine Ecken, aber ihre Krümmung wird sich un stetig ändern. Wir bilden die Ableitung  $d\eta/dt$ , welche das Gefälle der Curve angibt. Es tritt im Zähler ein Factor  $a$  auf,  $\sin a n t$  wird in  $\cos a n t$  verwandelt und wir erkennen, dass diese neue Summe identisch ist mit der Hauptsumme von  $y$ , welche wir mit der Darstellung der Idealbewegung (1) identificiren wollten. Wir kennen somit das Gefälle der in Frage stehenden Figur, und da für  $t=0$  auch  $\eta=0$  sein muss, wie (4) zeigt, so können wir den Verlauf dieser Zusatzbewegung selbst angeben. (Zu beachten ist dabei das Minuszeichen in (4)). Von  $t_0$  bis  $t_1$  (siehe deren Bedeutung in Fig. 4) constante Neigung abwärts, von  $t_1$  bis  $t_2$  Krümmung concav nach oben, von  $t_2$  bis  $t_3$  constante Steigung aufwärts, welche um so steiler ist, je kürzer  $t_3$  bis  $t_2$  ist, von  $t_3$  bis  $t_4$  Krümmung convex nach oben, von  $t_4$  bis in die nächste Periode hinein constante Neigung abwärts, wie zu Beginn. Die erwähnten Krümmungen sind Parabelscheitel, an welche sich die Strecken constanter Neigung tangential anschliessen. Der vor der Summe stehende Factor  $n t$  bewirkt, dass die Neigungen und Krümmungen,

daher auch die Ordinaten selbst von Periode zu Periode grösser werden. Nach diesen Angaben ist die punktirtre Curve in Fig. 5 gezeichnet. Zugleich ist in schwachen Zügen die Idealfigur eingetragen; die stark gezogene Figur stellt die Superposition beider dar und entspricht also der durch (3) dargestellten Saitenbewegung. Der Anblick zeigt vollkommene Uebereinstimmung mit den photographirten Figuren, sowohl was die zunehmende Neigung der Horizontalstrecken, als die auftretende Krümmung der steilen Strecken betrifft.



Fig. 5.

Dass in Fig. 5 die Amplituden nicht mit der Zeit abnehmen, wie dies in Wirklichkeit geschieht, liegt daran, dass in der hier skizzirten Theorie zwar die Mitbewegung grosser Massen, nicht aber die eigentliche energievernichtende Dämpfung berücksichtigt werden konnte. Auch die allmähliche Abstumpfung der Ecken ist eine Wirkung der schnelleren Vernichtung der hohen Obertöne durch Dämpfung, während die namentlich beim Zupfen nahe dem Saitenende auftretenden Kräuselungen der sich neigenden Horizontalstrecken darauf zu deuten scheinen, dass Einflüsse, die in der Theorie als unendlich klein behandelt sind, grössere Bedeutung haben.

Berlin, Phys. Institut d. Univ.

#### Erklärung der Abbildungen.

Die auf der folgenden Tabelle wiedergegebenen Schwingungsfiguren sind aus den 50 cm langen Originalstreifen ausgeschnitten und in natürlichen Grössen durch Lichtdruck vervielfältigt.

Die erste Horizontalstrecke auf jeder Figur stellt den noch ruhenden Saitenpunkt dar, sodass jedesmal die erste Schwingungsperiode in den Abbildungen auch der ersten Schwingung der Saite nach dem Los-

lassen des Zupfers entspricht. Des beschränkten Platzes wegen konnten nur wenige der erhaltenen Figuren wiedergegeben werden.

Es folgt hier das Verzeichniss und die Charakteristik der mitgetheilten Figuren. Die Nummern entsprechen denen in den Figurentafeln. Die Beobachtungspunkte stehen unter  $x$ , die Zupfpunkte unter  $\xi$ ; Saitenlänge = 1.

Nr.	$x$	$\xi$
1.	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
2.	$\frac{1}{2}$	nahe bei $\frac{3}{7}$
3.	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{5}$
4.	$\frac{1}{3}$	0,36
5.	$\frac{1}{3}$	$\frac{3}{8}$
6.	$\frac{1}{5}$	nahe bei $\frac{1}{3}$
7.	$\frac{1}{5}$	nahe bei $\frac{5}{8}$
8.	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{2}$
9.	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{2}$
10.	$\frac{1}{5}$	$\frac{4}{9}$
11.	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}$
12.	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$
13.	$\frac{1}{10}$	$\frac{5}{13}$
14.	nahe bei $\frac{1}{16}$	$\frac{1}{2}$

#### 4. *Beiträge zur Kenntniss der Absorption und Verzweigung electrischer Schwingungen in Drähten; von Ignaz Klemenčič.*

(Aus d. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Klasse, 101 u. 102, 1892 u. 1893, im Auszug mitgeth. vom Hrn. Verf.)

(Aus d. physik. Institute d. k. k. Universität in Graz.)

Lord Rayleigh und Stefan haben für den Widerstand, welchen Metalldrähte der Ausbreitung electrischer Schwingungen entgensetzen, Formeln berechnet aus denen hervorgeht, dass der Widerstand mit der Schwingungszahl wächst und nicht bloss vom Material, sondern auch von dessen Magnetisirbarkeit abhängt. Diese Formeln sind von Lord Rayleigh bei langsamen Schwingungen geprüft und mit der Erfahrung übereinstimmend gefunden worden. Während man also die Richtigkeit dieser Formeln bei Wechselströmen von der in der Praxis üblichen Häufigkeit nicht bezweifelt hat, schien es, als ob sie bei Hertz'schen Schwingungen nicht mehr zutreffend wären. Insbesondere glaubte man aus einigen Beobachtungen schliessen zu müssen, dass das Eisen dem magnetisirenden Einflusse sehr rascher Schwingungen nicht folgen könne. Indessen haben in neuerer Zeit einige Forscher wie Trowbridge, Emden und J. J. Thomson gezeigt, dass Oscillationen, wie sie bei Entladung von Leydner Flaschen auftreten, das Eisen noch ganz gut magnetisiren können, was man eben an dem schnellen Verlöschen der Schwingungen bei Anwendung eines Leiterkreises aus Eisen erkennt. Von Schwingungen dieser Sorte bis zu jenen, welche Hertz der Beobachtung erschlossen hat, ist noch ein weiter Schritt und es war daher trotz der angeführten Versuche nicht ausgeschlossen, dass die magnetische Eigenschaft des Eisens bei Schwingungen letzterer Art keine Rolle spielt. Um in dieser Richtung eine Aufklärung zu bekommen, habe ich folgenden Versuch gemacht.

Zwei Hertz'sche Spiegel standen sich in einer Entfernung der Brennlinien von 1,45 m gegenüber. Der Primärinductor war wie bei Hertz, der Secundärinductor bestand aus zwei

je 30 cm langen und 5 cm breiten Messingblechen. Von den zwei einander zugekehrten Enden des Secundärinductors führten zwei 0,18 cm dicke je 34 cm lange Kupferdrähte durch die Wand des Spiegels zu zwei Quecksilbernäpfchen. Von da aus liefen zwei parallele, ungefähr 1 m lange Drähte zu zwei anderen Quecksilbernäpfen, welche durch einen Energieindicator überbrückt waren. Dieser Indicator bestand aus einem 0,0067 cm dicken, 2,5 cm langen Platindraht mit angelötheten Zuleitungsdrähten aus Kupfer, welche in die beiden zuletzt genannten Quecksilbernäpfe tauchten. Dem feinen Platindraht dicht gegenüber und senkrecht zu ihm war ein Thermoelement aus sehr dünnen Drähten befestigt, welches mit einem Thomson-Carpentier-Galvanometer verbunden war. Wurden im Primärspiegel Funken resp. Oscillationen erregt, so bewirkten dieselben ein Schwingen der Electricität im Secundärinductor und dieses pflanzte sich über die hinter dem Spiegel aufgestellten Drähte und den Energieindicator fort. Von diesen Schwingungen wird der grösste Theil durch den Widerstand der Leitung absorbirt. Der Platindraht im Indicator wird erwärmt und zwar umsomehr je geringer die Absorption im obigen Stromkreise ist. Die zwischen den Quecksilbernäpfen ausgespannten parallelen Drähte wurden nun verschieden dick und aus verschiedenem Material genommen und dabei immer der Galvanometerausschlag  $\alpha$  beobachtet. Die Beobachtung lieferte folgende Resultate:

Kupferdrähte, Dicke	= 0,18 cm; $\alpha$ = 16,5	Kupferdrähte, Dicke	= 0,023 cm; $\alpha$ = 11,7
Eisendrähte, „	= 0,18 „ $\alpha$ = 13,6	Eisendrähte, „	= 0,020 „ $\alpha$ = 6,3
Platindrähte, Dicke	= 0,015 cm; $\alpha$ = 9,9	Platindrähte, Dicke	= 0,010 cm; $\alpha$ = 8,8
Eisendrähte, „	= 0,020 „ $\alpha$ = 6,6	Eisendrähte, „	= 0,0096 „ $\alpha$ = 3,9

Die auf Eisen bezüglichen Zahlen sind immer kleiner, als die entsprechenden Werthe, welche für ein anderes nicht magnetisirbares Drähtepaar erhalten wurden; hierbei mag das Leitungsvermögen grösser oder kleiner sein als beim Eisen. In allen Fällen ist die Energieabsorption im Eisen grösser, als im Vergleichsmetall, was also beweist, dass die Magnetisirbarkeit des Eisens auch bei solchen Schwingungen noch in Betracht kommt. Zur selben Zeit gelangte V. Bjerknes

durch Experimente, die er mit electricischen Wellen von 4 m Länge machte, zu dem gleichen Resultate, überdies zeigte er, dass auch die nichtmagnetisirbaren Metalle eine verschiedene Absorptionsfähigkeit für electricische Wellen zeigen.

Ich habe nun diese Versuche fortgesetzt; bin jedoch zu einer anderen Versuchsanordnung übergegangen, bei welcher Wellen von 3,3 m Länge zur Anwendung kamen.

Die Methode von Bjerknes und auch mein oben beschriebenes Verfahren beruht darauf, dass man an irgend einer Stelle des von Schwingungen durchflossenen Leiters einen durch die Intensität der Schwingungen bedingten Effect misst und aus der Grösse dieses Effectes auf die grössere oder geringere Absorption, resp. Dämpfung der Schwingungen im Leiterkreise schliesst. Das allmähliche Verlöschen der Oscillationen ist bekanntlich auf zwei Ursachen zurückzuführen, auf die electromagnetische Strahlung und die Absorption der Energie electricischer Schwingungen durch den Widerstand des Drahtes. Von diesen dürfte die letzte Ursache weitaus das meiste zur Dämpfung beitragen, und ich habe mich nun weiters nur mit ihr beschäftigt, indem ich direct ein Maass für die in den Drähten entwickelte Wärmemenge zu gewinnen suchte. Zu diesem Zwecke diente das schon oben beim Indicator angewendete Verfahren, welches also darin besteht, dass man in nächster Nähe des zu erwärmenden Drahtes eine Löthstelle eines aus feinen Drähten (Constantan—Eisen) gebildeten Thermoelementes anbringt und die Höhe der Erwärmung des Drahtes durch dessen Ausstrahlung gegen die Löthstelle und den hierdurch verursachten Thermostrom misst.<sup>1)</sup> Der Erreger der Primärschwingungen bestand aus zwei Messingscheiben von 30 cm Durchmesser, welche durch einen in der Mitte mit Funkenstrecke versehenen Leiter verbunden waren. Ein genau gleicher Körper bildete den Secundärinductor; nur hatte er keine Funkenstrecke, und der mittlere Theil der linearen Leitung war aus den zu untersuchenden Drähten gebildet. Es waren immer zwei Versuchsdrähte eingeschaltet, und die Länge betrug in keinem Falle mehr als 6 cm bei jedem Drahte, während der

1) I. Klemenčič, Sitzungsber d. Akad. d. Wiss. in Wien 101. p. 309. 1892.

ganze lineare Theil des Secundärinductors eine Länge von 89 cm hatte.

Die Versuche über die Wärmeentwicklung in den Drähten führte dann zu der Frage über die Verzweigung der electrischen Strömung bei Schwingungen. Diese Frage konnte durch eine Messung der Wärmeentwicklung in verzweigten Leitern auch experimentell untersucht werden. Mit Rücksicht auf den Umstand, dass die Wärmeentwicklung bei diesen schnellen electrischen Schwingungen hauptsächlich an der Oberfläche erfolgt, schien es mir ferner nicht unwichtig zu untersuchen, wie sich in diesem Falle die Grösse der Ausstrahlung zur

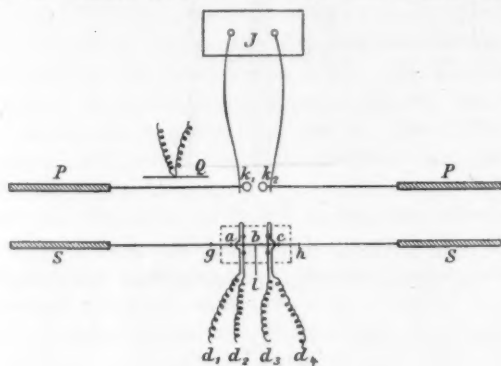


Fig. 1.

Widerstandsänderung des erwärmten Drahtes verhält und dann weiter zu beobachten, welchen Werth dieses Verhältniss beim constanten Strom annimmt.

#### Die Versuchsanordnung.

Fig. 1 zeigt die Anordnung der Apparate.  $PP$  sind die beiden Scheiben des Primärinductors,  $k_1 k_2$  die kleinen Kugeln, zwischen denen der Funke überspringt,  $J$  das Inductorium, welches von drei Accumulatoren betrieben wurde. Der Interruptor machte ungefähr 23 Unterbrechungen in der Secunde. Dem Primärinductor gegenüber steht der Secundärinductor mit den Scheiben  $SS$  und dem dieselben verbindenden linearen Theile, welcher in der Mitte die Versuchsdrähte eingeschaltet hat. In Fig. 2 ist dieser mittlere Theil noch einmal ge-



zeichnet. Die Versuchsdrähte  $ab$  und  $bc$  sind bei  $a$ ,  $b$  und  $c$  an 5 mm dicke Kupferdrähte angelöthet.

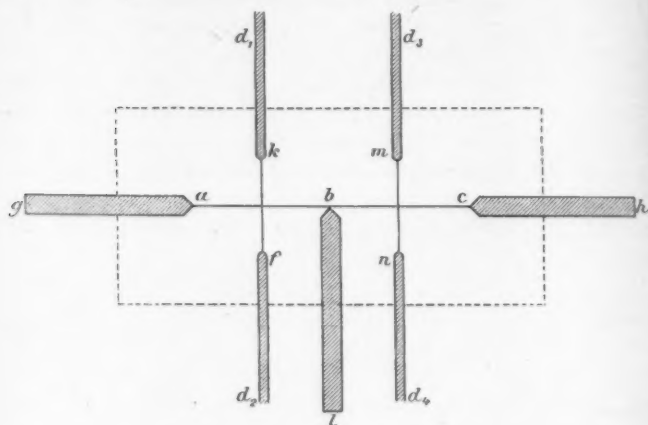


Fig. 2.

Der Draht  $bl$  hatte den Zweck, die Widerstandsmessung für jeden Versuchsdraht extra zu ermöglichen und dann sollten

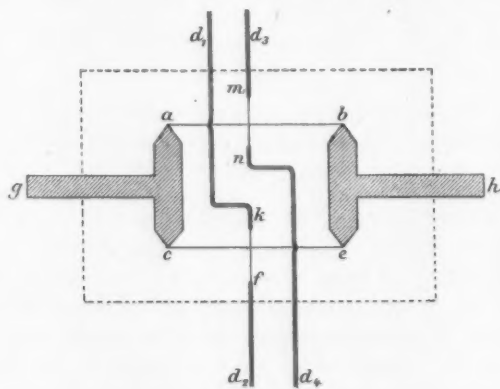


Fig. 3.

die Wärmeableitungsverhältnisse in diesem Falle ungefähr ebenso sein wie bei den späteren Beobachtungen über die Ver-

zweigung der Schwingungen. Die Drähte, welche das Thermoelement bildeten, waren zwischen dickeren Kupferdrähten bei  $kf$  und  $mn$  gespannt und hatten eine Löthstelle in der Nähe des Versuchsdrahtes. Als Thermoelement wurde die Combination Constantan—Eisen (0,09 mm dick) mit einer thermoelectrischen Kraft von 51 M. V. pro  $1^\circ$  genommen. Die zum Galvanometer führenden Drähte sind mit  $d$  bezeichnet. Die Enden bei  $g$  und  $h$  waren senkrecht gegen die Axe des Drahtes abgefeilt und amalgamirt; dasselbe war mit den Enden des von den Scheiben  $S$  kommenden linearen Leiters der Fall. Die Verbindung geschah durch blosses Zusammenstossen der Enden.

Fig. 3 gibt die Anordnung des mittleren Theiles, wie er zur Beobachtung der Verzweigung diente: Die Versuchsdrähte  $ab$  und  $ce$  sind an den beiden Querstücken  $ac$  und  $be$  angelöthet. Der ganze mittlere Theil war in allen Fällen in ein Gehäuse aus Glas, welches durch die punktirte Linie angedeutet ist, luftdicht eingeschlossen.

Für die Versuche hatte ich Drähte aus verschiedenem Material von 0,37 mm Dicke gewählt. In gewisser Beziehung, was nämlich die Bedingungen anbelangt, unter welchen die theoretischen Formeln entwickelt sind, wäre es vortheilhaft gewesen, dickere Drähte zu nehmen; allein bei diesen wäre die Erwärmung viel kleiner ausgefallen, und dann wären die von der Wärmeableitung durch die Zuleitungsdrähte herührenden Störungen noch stärker aufgetreten als in unserem Falle. Dünnere Drähte durften aber mit Rücksicht auf die theoretischen Voraussetzungen nicht genommen werden. Die Versuchsdrähte waren immer paarweise eingeschaltet und höchstens je 6 cm lang, bildeten daher nur einen kleinen Theil des linearen Leiters des Secundärinductors. Wie in früheren Fällen habe ich mich auch jetzt eines bei  $Q$  aufgestellten Standardinductors mit eingeschaltetem Thermoelement bedient, um die Primärfunken zu controlliren.

#### Versuche über die Wärmeentwicklung.

Die entwickelte Wärmemenge wird durch die Stärke des Thermostromes gemessen, welche durch die Ausstrahlung des Versuchsdrahtes gegen die in der Nähe befindliche Löth-

stelle erzeugt wird. Zur Messung des Thermostromes diente ein Thomson-Carpentier-Galvanometer (Schwingungsdauer der Galvanometernadel = 11 Sec.). Die Primärfunken wurden vom Beobachtungsschuhle aus erregt, stets 10 Sec. lang unterhalten und die Ausschläge so wie in früheren Fällen notirt.

Die Erwärmung der Löthstelle hängt nicht nur von der Ausstrahlung des Drahtes, sondern auch von der Lage der Löthstelle gegen den Draht selbst ab, obwohl die Abhängigkeit von der letzten Bedingung innerhalb gewisser Entfernungen nicht gross ist. Bestimme ich das Verhältniss der Erwärmung zweier Drähte durch electricische Schwingungen, so ist in dem Werthe dieses Verhältnisses auch die ungleiche Wirksamkeit der Löthstellen enthalten. Ich habe daher in allen Fällen auch das Verhältniss der Wärmeentwicklung durch den constanten Strom gemessen. Beim constanten Strom muss ja dieses Verhältniss, falls alle sonstigen Umstände bei beiden Drähten die gleichen sind, übereinstimmen mit dem Quotienten der specifischen Widerstände.

Die vom Primärinductor ausgehenden Wellen treffen bei ihrer Ausbreitung im Raume auch auf die zum Thermoelement und zum Galvanometer führenden Drähte, laufen längs derselben und erwärmen ebenfalls die Löthstelle, was Beobachtungsfehler mit sich bringen kann. Durch verschiedene Vorsichtsmaassregeln, wie durch Anbringung eines in die Leitung entgegengeschalteten Thermoelements, dann Beobachtung aus verschiedenen Entfernungen, konnten diese Störungen entweder ihrer Grösse nach bestimmt und eliminirt oder auch ganz vermieden werden.

Tabelle I gibt einige Daten über die untersuchten Drähte.

Tabelle I.

Drahtsorte	Widerstand (18°) pro 1 cm Länge in S. E.	Dicke in Centimetern	Querschnitt in Quadrat- centimetern	Leitfähigkeit bezogen auf Hg
Eisen. . . .	0,0109	0,0372	0,00109	8,5
Neusilber . .	0,0224	0,0369	0,00107	4,2
Kupfer . . .	0,00191	0,0365	0,00104	50,4
Messing . . .	0,00654	0,0374	0,00110	14,3
Eisen. . . .	0,158	0,0094	0,0000694	9,1

Im Nachfolgenden bezeichnet  $V_0$  das Verhältniss der Wärmeentwicklung durch die Schwingungen,  $V$  jenes der Wärmeentwicklung durch den constanten Strom.  $m$  bedeutet das Verhältniss der specifischen Widerstände der Versuchsdrähte und  $D$  die Entfernung des Secundärinductors vom Primärinductor. Die Bezeichnung der Metalle, auf welche sich die Daten beziehen, gibt zugleich den Sinn an, wie das Verhältniss aufzufassen ist.

Tabelle II.  $\left. \begin{array}{c} \text{Eisen} \\ \text{Neusilber} \end{array} \right\}$  je 3 cm lang.

	$V = 0,46$	$m = 0,49$	
$D = 20$ cm	$V_0 = 7,8, 7,0, 7,3, 5,6$		Mittel = 6,9
40	$= 7,5, 7,8, \quad 6,2$		7,2

Die beiden Mittelwerthe 6,9 und 7,2 besagen, dass das Eisen durch die electrischen Schwingungen ungefähr siebenmal so stark erwärmt wird wie ein gleich dicker Neusilberdraht, während es beim constanten Strom nur halb so viel Wärme entwickelt wie das Neusilber. Wären die beiden Thermoelemente gleich wirksam, so sollte  $V = m$  sein; das ist in diesem Falle auch angenähert erfüllt.

Tabelle III.  $\left. \begin{array}{c} \text{Eisen} \\ \text{Neusilber} \end{array} \right\}$  je 6 cm lang.

	$V = 0,41$	$m = 0,49$	
$D = 20$ cm	$V_0 = 5,1, 5,3, 4,7,$		Mittel = 5,0
40	$4,9, 4,8, 5,1, 5,0,$		5,0

Tabelle IV.  $\left. \begin{array}{c} \text{Neusilber} \\ \text{Messing} \end{array} \right\}$  je 6 cm lang.

	$V = 3,5$	$m = 3,4$	
$D = 20$ cm	$V_0 = 1,73, 1,88, 1,73, 1,86$		Mittel = 1,80
40	$1,75, 1,80, 1,88, 1,97$		1,85

Tabelle V.  $\left. \begin{array}{c} \text{Neusilber} \\ \text{Kupfer} \end{array} \right\}$  je 3 cm lang.

	$V = 50,3$	$m = 12,0$	
$D = 20$ cm	$V_0 = 4,1, 4,1, 4,1$		Mittel = 4,1
40	$4,3, 4,3, 4,5$		4,3

Der für  $V$  erhaltene Werth ist bedeutend grösser als  $m$ ; dies liegt jedoch nicht an einer so weit verschiedenen Wirksamkeit der Thermoelemente, sondern an der ausserordentlich

ungleichen Wärmeleitungsfähigkeit der Metalle. Der Einfluss der dicken Zuleitungsdrähte macht sich beim Kupfer viel mehr bemerkbar als beim Neusilber.<sup>1)</sup>

Tabelle VI.  $\left. \begin{array}{l} \text{Neusilber} \\ \text{Kupfer} \end{array} \right\} \text{ je 6 cm lang.}$

	$V = 19,5$	$m = 12$	
$D = 20 \text{ cm}$	$V_0 = 3,03, 2,68, 2,76$	Mittel = 2,82	
40	2,80, 2,70, 2,77	2,76	

Bei dieser Combination stimmt  $V$  mit  $m$  schon besser überein, obwohl sich auch da noch der Einfluss der ungleichen Wärmeleitungsfähigkeit bemerkbar macht.

Schliesslich habe ich noch zwei ungleich lange Kupferdrähte untersucht und folgendes Resultat erhalten:

Tabelle VII.  $\left. \begin{array}{l} \text{Kupfer 6 cm lang} \\ \text{Kupfer 3 cm lang} \end{array} \right\}$

	$V = 2,82$	$m = 1$	
$D = 20 \text{ cm}$	$V_0 = 1,63, 1,70, 1,60$	Mittel = 1,67	
40	1,63, 1,58, 1,57	1,59	

Es sei bemerkt, dass man ungefähr die Zahlen der letzten Tabelle erhält, wenn man aus den Daten der Tabellen V und VI das Neusilber eliminirt.

#### Versuche über die Verzweigung.

Wie schon früher erwähnt, war bei diesen Versuchen der mittlere Theil des Secundärinductors nicht mehr linear, sondern rechteckig, wobei die beiden Versuchsdrähte die langen und die dicken kupfernen Querdrahte der kurzen Seiten bildeten. Hier wurden alle Bestimmungen nur aus einer Ent-

1) Hr. Dr. P. Czermak hat mit einem 6 cm langen Kupferdraht von der hier gebrauchten Sorte und mit einem ebensolchen Neusilberdraht Versuche gemacht über die Intensität der Ausstrahlung an verschiedenen Stellen des durch einen constanten Strom erwärmten, mit dicken Zuleitungen versehen Drahtes. Die Intensität steigt natürlich von den Zuleitungen gegen die Mitte rasch an. Beim Neusilber gibt es in der Mitte eine 1,5 cm lange Strecke, wo die Ausstrahlung constant ist. Beim Kupfer ist eine Strecke mit durchaus gleicher Ausstrahlung nicht vorhanden; es müssten also noch längere Kupferdrähte genommen werden, damit sich der Einfluss der Zuleitungen in der Mitte nicht bemerkbar machen würde.

fernung  $D = 20$  cm gemacht und jeder Werth aus vier Beobachtungen abgeleitet, die folgenden Stellungen des mittleren Theiles entsprachen: a) Rechteck horizontal, erster Draht näher am Primärinductor; b) Rechteck horizontal, zweiter Draht näher am Primärinductor; c) Rechteck vertical, erster Draht oben; d) Rechteck vertical, zweiter Draht oben.

Die Bestimmung der Erwärmung durch den constanten Strom geschah ebenfalls so, das der Strom beiden gemeinsam zugeführt wurde und sich dann verzweigen musste.

Tabelle VIII.  $\left. \begin{array}{c} \text{Eisen} \\ \text{Neusilber} \end{array} \right\}$  je 6 cm lang.

$$V = 1,78 \quad m = 0,49$$

$$V_0 = 5,0, 5,4, 5,4, 5,9 \quad \text{Mittel} = 5,4$$

Bei dieser Bestimmung war in der Leitung des Thomson-Carpentier - Galvanometers kein Ballastwiderstand eingeschaltet. Bei einer Einschaltung von 15,4 S. E. ergab eine nochmalige Beobachtung folgende Werthe:

$$V = 1,68 \quad m = 0,49$$

$$V_0 = 5,0, 6,1, 4,4, 4,9 \quad \text{Mittel} = 5,1$$

Um zu sehen, wie weit die beiden Thermoelemente gleich wirksam waren, muss man  $V$  auf gleiche Stromstärke reduciren, d. h. man muss den Werth von  $V$  suchen, welcher sich ergeben hätte, wenn die beiden Drähte vom gleichen Strom durchflossen worden wären. Man erhält diesen Werth, wenn man das beobachtete  $V$  mit  $m^2$  multiplicirt. Das gibt

$$V = 0,43 \text{ und } 0,41,$$

also sehr nahe die Zahlen der Tabellen II und III.

Tabelle IX.  $\left. \begin{array}{c} \text{Neusilber} \\ \text{Kupfer} \end{array} \right\}$  je 6 cm lang.

$$V = 0,117 \quad m = 12$$

$$V_0 = 2,6, 2,7, 2,5, 2,2 \quad \text{Mittel} = 2,5$$

Reducirt man den beobachteten Werth von  $V$  auf gleiche Stromstärken, so bekommt man

$$V = 16,9,$$

welcher mit dem entsprechenden Werthe der Tabelle VI ziemlich gut übereinstimmt.

**Versuche über das Verhältniss der Ausstrahlung zur  
Erwärmung des Drahtes.**

Die Entwicklung Joule'scher Wärme findet beim constanten Strom im ganzen Querschnitte gleichmässig statt, während sie bei Schwingungen nur in den oberflächlichen Schichten auftritt. Es schien mir daher eine Untersuchung über das in beiden Fällen herrschende Verhältniss der Ausstrahlung zur Erwärmung, resp. Widerstandsänderung des Drahtes nicht uninteressant zu sein. Im allgemeinen sollte das Verhältniss der Ausstrahlung zur Widerstandsänderung bei den Schwingungen etwas grösser ausfallen als beim constanten Strom, wie aus einer Betrachtung der Wärmeentwicklung in diesem Falle hervorgeht. Die Dauer der Wärmeentwicklung bei den Schwingungen ist ebenso gross wie die Dauer der Schwingungen selbst; also wenn wir eine Wellenlänge von 3,3 m und bei jedem Erregerfunken 100 Oscillationen annehmen, ungefähr  $11 \times 10^{-6}$  Sec. Während dieser Zeit wird die entwickelte Wärme zum Theile durch die Oberfläche nach aussen abgegeben, zum Theile aber nach dem Inneren des Drahtes abgeleitet. Der letzte Theil ist, wie dies ein Vergleich der Wärmeleitungsfähigkeit und der Abkühlungsconstante lehrt, wohl vielmals grösser als der erste. Sehr schnell nach Aufhören der Schwingungen stellt sich jedoch ein Zustand her, wie er beim constanten Strom ebenfalls vorhanden ist; der Draht gibt nur noch Wärme nach aussen ab, und zwar proportional seiner jeweiligen Temperatur. Die Dauer dieser Periode ist gleich der Zeit, welche zwischen zwei Erregerfunken vergeht, also ungefähr  $\frac{1}{33}$  Sec. Die Zeit also, während welcher der Draht mit einer grösseren Intensität strahlt als dies seiner mittleren Temperatur entspricht, ist sehr klein gegenüber der zweiten Periode.

Der Draht bildet für die durch Schwingungen entwickelte Wärme sozusagen ein Reservoir, in welchem sie gesammelt und in der Zwischenzeit, die zwischen zwei Erregerfunken vorgeht, wieder abgegeben wird.

Im Nachfolgenden wurde die Strahlung so wie früher, die Erwärmung aber durch die Widerstandsänderung gemessen. Diesmal waren an dem linearen Theil des Secundärinductors



zu beiden Seiten des Mittelstückes, worin sich die Versuchsdrähte befanden, Klemmen angelegt<sup>1)</sup> und dieser Theil mit der einen Rolle eines Differentialgalvanometers (im Nebenschluss) verbunden. Die zweite Rolle enthielt einen Compensationswiderstand mit grossem Querschnitt. Durch die beiden gegeneinander geschalteten Widerstände wurde ein Strom von passender Stärke geschickt, der den Versuchsdraht zunächst nur wenig erwärmte. Bei dieser Stromintensität wurden die beiden Widerstände mittels eines Nebenschlussrheostaten möglichst genau compensirt. Eine Verstärkung des Stromes oder die Erregung der Schwingungen bewirkte dann sofort einen Ausschlag am Galvanometer infolge der Erwärmung des Versuchsdrahtes.<sup>2)</sup>

Es schien mir am passendsten, zu diesem Theil der Versuche Drähte zu nehmen, bei denen die electrische Strömung möglichst stark in der Oberflächenschicht concentrirt ist, also Eisendrähte; ich habe daher zwei solche von verschiedener Dicke zu den Beobachtungen herangezogen.

Im Nachfolgenden beziehen sich die Buchstaben mit dem Index 0 auf Oscillationen, die Buchstaben ohne Index auf den constanten Strom.  $\alpha$  gibt die Galvanometerausschläge, welche die Strahlung der Oberfläche messen,  $\beta$  diejenigen, welche der Widerstandsänderung entsprechen.

Tabelle X. Eisendraht (Dicke 0,0372 cm).

Leitfähigkeit des Drahtes bezogen auf Hg = 8,5;  $D = 20$ ;  
Differentialgalvanometerstrom = 0,043 Ampère.

Erwärmung durch electrische Schwingungen.

$\beta_0$	$\alpha_0$	Mittel		$\frac{\alpha_0}{\beta_0}$
		$\beta_0$	$\alpha_0$	
67	116			
192	358			
175	312	145	260	1,79
148	260			

1) Das Anlegen der Klemmen brachte eine sehr beträchtliche Störung in den Verlauf der electrischen Schwingungen im Secundärinductor. Die Erwärmung der Drähte war bedeutend geringer als ohne angelegte Klemmen.

2) Die von der Selbstinduction herrührenden Fehler wurden durch passende Formen der Compensationswiderstände eliminirt.

Erwärmung durch den constanten Strom — Steigerung der Intensität des Differentialgalvanometerstromes auf das 4,2 fache.

$\beta$	$\alpha$	Mittel		$\frac{\alpha}{\beta}$
		$\beta$	$\alpha$	
215	94			
207	91			
227	91	214	91	0,425
208	89			

Die Ausschläge  $\beta_0$  und  $\beta$  beziehen sich auf eine verschiedene Galvanometerempfindlichkeit. Damit also die Verhältnisse unter sich vergleichbar werden, muss das letzte mit 4,2 multiplicirt werden. Ferner ist Rücksicht zu nehmen auf den Einfluss der Induction in den Zuleitungsdrähten, welcher sich auch jetzt, sowie in früheren Fällen bemerkbar machte. Es war auch hier ein Gegenthermoelement eingeschaltet; die beiden Thermoelemente compensirten sich nicht ganz, es war das Hilfselement etwas stärker, und der Einfluss der Zuleitung betrug ungefähr 3 Proc. des ganzen Effectes, und zwar wie gesagt im Sinne des compensirenden Elementes; daher sind die Werthe von  $\alpha_0$  um soviel zu erhöhen. Berücksichtigt man alle diese Umstände, so bekommt man

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ausstrahlung} \\ \text{Widerstandsänderung} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{für Schwingungen} \\ \text{für constanten Strom} \end{array} = \begin{array}{l} 1,84 \\ 1,78 \end{array}$$

Eine andere Bestimmung ergab die Werthe 2,05 und 1,90. In beiden Fällen zeigt sich bei Schwingungen ein grösserer Werth als beim constanten Strom; doch reicht der Unterschied kaum oder nicht weit über die Beobachtungsfehler hinaus.

Tabelle XI. Eisendraht (Dicke = 0,0094 cm).

Leitfähigkeit bezogen auf Hg = 9,1;  $D = 40$  cm; Differentialgalvanometer = 0,0039 Ampère.

Erwärmung durch Schwingungen.

$\beta_0$	$\alpha_0$	Mittel		$\frac{\alpha_0}{\beta_0}$
		$\beta_0$	$\alpha_0$	
269	186			
146	66			
157	71	221	103	0,466
294	138			

Erwärmung durch constanten Strom. Steigerung der Intensität auf das 6,4fache.

$\beta$	$\alpha$	Mittel		$\frac{\alpha}{\beta}$
		$\beta$	$\alpha$	
303	21,8			
287	21,0			
330	21,5			
332	22,2	311	2,8	0,070
307	22,1			
309	22,0			

Die Correction wegen der Induction in den Zuleitungsdrähten macht hier nichts aus. Bringt man die Verhältnisse auf die gleiche Galvanometerempfindlichkeit, so bekommt man

Ausstrahlung	}	für Schwingungen	= 0,466
Widerstandsänderung		für constanten Strom	= 0,446

Eine andere Bestimmung ergab die Werthe 0,488 und 0,463.

Auch hier ist ein schwaches Ueberwiegen des bei Schwingungen erhaltenen Verhältnisses zu constatiren. Bei nicht magnetisirbaren Metallen wird der Unterschied noch kleiner sein, und man begeht sicher keinen beträchtlichen Fehler, wenn man die bei Schwingungen entwickelte Wärmemenge durch einen Vergleich mit dem constanten Strom, im absoluten Werthe angibt, wie ich das in einem früheren Falle gethan habe.

#### Discussion der Resultate.

Tabelle XII.

Drahtsorte	Verhältniss der Wärmeentwicklung		Verhältniss der specifischen Widerstände
	für Schwingungen	für constanten Strom	
Eisen } je 3 cm lang	7,0	0,46	0,49
Neusilber }			
Eisen } je 6 cm lang	5,0	0,41	0,49
Neusilber }			
Neusilber } je 6 cm lang	1,82	3,5	3,4
Messing }			
Neusilber } je 3 cm lang	4,1	50,3	12,0
Kupfer }			
Neusilber } je 6 cm lang	2,8	19,5	12,0
Kupfer }			
Kupfer, 6 cm lang	1,6	2,82	1,0
Kupfer, 3 cm lang			

Tab. XII gibt eine übersichtliche Zusammenstellung der Resultate, welche sich auf die Wärmeentwicklung beziehen. Man ersieht aus derselben, dass die Wärmeentwicklung bei Schwingungen in ganz anderen Verhältnissen vor sich geht wie beim constanten Strom. Neben der Magnetisirbarkeit des Drahtes ist allerdings auch der specifische Widerstand des Drahtes für die Absorption der electricischen Energie maassgebend, doch in anderer Weise, wie beim constanten Strom. Diese Versuche bestätigen vollkommen meine früheren am Eisen gemachten Beobachtungen und ebenso die Untersuchungen von Bjerknes (l. c.). Wenn man die Metalle nach der Stärke der Wärmeentwicklung bei electricischen Schwingungen ordnet, so bekommt man nachstehende Reihenfolge: Eisen, Neusilber, Messing, Kupfer. Will man auch Maasszahlen für die Metalle dieser Reihe haben, so muss man berücksichtigen, dass sich die Drähte einer Combination nicht immer unter den gleichen, die Strahlung beeinflussenden Umständen befanden und dass auch die angewendeten Thermoelemente nicht immer gleich wirksam waren; darum sind auch die beobachteten Verhältnisse der Wärmeentwicklung beim constanten Strom nicht immer gleich dem Verhältnisse der specifischen Widerstände. Nimmt man darauf Rücksicht, so ergeben sich aus den Combinationen, bei welchen nur 6 cm lange Drähte verwendet wurden, folgende relative Werthe: Eisen : Neusilber : Messing : Kupfer = 10,5 : 1,75 : 1 : 1. Es sei jedoch dabei erwähnt, dass die Ermittlung der auf Kupfer bezüglichen Maasszahl mit Hülfe des für constante Ströme gefundenen Verhältnisses vielleicht nicht ganz correct und die Zahl selbst daher nur angenähert richtig ist.

Lord Rayleigh<sup>1)</sup> und Stefan<sup>2)</sup> haben für den Widerstand, welchen Drähte dem Verlaufe electricischer Schwingungen entgegensetzen, Formeln berechnet, die bei sehr schnellen Schwingungen eine recht einfache Gestalt annehmen. Bezeichnet nach Stefan  $w$  den Widerstand eines Drahtes für constanten Strom,  $w'$  den für electricische Oscillationen, so ist

$$w' = w \left( \pi a \sqrt{\frac{n \mu}{\sigma}} + \frac{1}{4} \right).$$

1) Rayleigh, Phil. Mag. 21. 1886.

2) Stefan, Sitzungsber. 99. 1890.

In dieser Formel bedeutet  $n$  die Schwingungszahl,  $a$  den Halbmesser des Drahtes,  $\mu$  die magnetische Permeabilität und  $\sigma$  den specifischen Widerstand, ausgedrückt in absoluten Einheiten. Für sehr grosse  $n$  geht die Formel über in

$$w' = w \pi a \sqrt{\frac{n \mu}{\sigma}},$$

welche mit der von Lord Rayleigh angegebenen identisch ist. Die Schwingungszahl betrug bei diesen Versuchen  $9 \times 10^7$ , und man kann, ohne einen beträchtlichen Fehler, den letzten Ausdruck für  $w'$  nehmen. Die Rechnung wurde von Stefan unter der Voraussetzung durchgeführt, dass die electrische Strömung nur in einer Schicht stattfindet, welche gegen den Radius des Drahtes klein ist. Die neuesten Versuche von Bjerknes<sup>1)</sup> lehren, dass Schwingungen von der hier verwendeten Häufigkeit im Kupfer ungefähr 0,01 mm tief eindringen. Bei Neusilber, welches viel schlechter leitet als Kupfer, kommen sie aber jedenfalls tiefer. Der Halbmesser der hier benutzten Drähte war 0,18 mm; die theoretische Voraussetzung ist also nur angenähert erfüllt; eine exacte Uebereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werthen ist daher nicht zu erwarten. Hier handelt es sich jedoch nur um Verhältnisse zwischen zwei Drähten, und da kann man wenigstens in solchen Fällen, wo die Bedingungen bei beiden Drähten nicht gar zu verschieden abweichen, annehmen, dass die Beobachtung und Rechnung nahe zum gleichen Resultate führen, falls die Theorie richtig ist. Dies trifft bei der Combination Neusilber—Messing zu.

Die in der Zeit  $dt$  entwickelte Joule'sche Wärme ist gegeben durch den Ausdruck  $w i^2 dt$  beim constanten Strom und durch  $w' i^2 dt$  bei den Schwingungen. Habe ich daher zwei gleich dicke Drähte mit den specifischen Widerständen  $\sigma$  und  $\sigma_1$ , den Permeabilitätsconstanten  $\mu$  und  $\mu_1$ , so wird das Verhältniss der entwickelten Wärmemengen

$$V_0 = \frac{w}{w'} \sqrt{\frac{\mu \sigma_1}{\mu_1 \sigma}}$$

sein, vorausgesetzt, dass die beiden Drähte von Schwingungen gleicher Intensität und Dauer durchflossen werden.

1) Bjerknes, Compt. rend. 115. 1892.

Betrachten wir also die Combination Neusilber—Messing. Hier ist  $\mu = \mu_1 = 1$  und  $\sigma_1/\sigma = 0,293$  zu setzen; daher

$$V_0 = \frac{w}{w'} \times 0,541.$$

Will man den so berechneten Werth von  $V_0$  mit dem beobachteten vergleichen, so muss man auf eine eventuelle ungleiche Wirksamkeit der Thermoelemente Rücksicht nehmen; auch muss man beachten, dass vielleicht andere die Strahlung beeinflussende Umstände nicht in beiden Metallen gleich sind. Statt des Verhältnisses  $w/w_1$  führe ich daher das beim constanten Strom beobachtete Verhältniss der Wärmeentwicklung ein und bekomme

$$V_{0\text{ ber.}} = 3,52 \times 0,541 = 1,90.$$

Die Beobachtung ergab für  $V_0$  die Werthe 1,80 und 1,85; beide in guter Uebereinstimmung mit dem berechneten.

Die Combination Neusilber—Kupfer lieferte Resultate, welche mit den aus den Formeln abgeleiteten nicht harmoniren. Man muss aber da zunächst an den grossen Unterschied in der Leitfähigkeit der beiden Metalle denken; den theoretischen Voraussetzungen wird in sehr ungleicher Weise genügt. Für Neusilber—Kupfer (je 3 cm lang) ergibt sich  $V_{0\text{ ber.}} = 14,5$ , während die Beobachtung 4,2 lieferte.

Die zweite Combination (je 6 cm lang) liefert die Werthe 5,6 berechnet und 2,8 beobachtet. Neben dem vorher erwähnten Umstande spielte aber auch die ungleiche Wärmeleitungsfähigkeit der beiden Metalle eine Rolle. Es scheint, als ob die durch Schwingungen erzeugte Wärme langsamer abgeleitet werden würde als die vom constanten Strom herführende. Mit Rücksicht auf die nur oberflächliche Wärmeentwicklung bei Schwingungen wäre dies ja erklärlich, obwohl die Versuche über das Verhältniss der Ausstrahlung zur Erwärmung, resp. Widerstandsänderung des Drahtes einen geringeren Einfluss erwarten liessen. Dass aber ein solcher Einfluss sicher vorhanden ist, lehrt ganz deutlich der Versuch mit der Combination Kupfer 6 cm : Kupfer 3 cm. In Zukunft wird es sich empfehlen, für solche Versuche, die auf eine Prüfung der Theorie hinausgehen, dickere und längere Drähte zu verwenden. Zur Berechnung des Werthes  $V_0$  für die

Combination Eisen—Neusilber muss man in die Formel die Grösse  $\mu$  einführen; sie lautet jetzt

$$V_0 = \frac{w}{w_1} \sqrt{\frac{\mu \sigma_1}{\sigma}}.$$

Bekanntlich kann  $\mu$  sehr verschiedene Werthe annehmen, und bei unseren geringen Erfahrungen über die in solchen Fällen auftretende Magnetisirung ist es ganz unmöglich, irgend eine bestimmte Zahl für  $\mu$  einzuführen. Wir wollen aber, gestützt auf den Versuch mit Neusilber—Messing, die Formel als richtig annehmen und daraus  $\mu$  berechnen; wir bekommen dabei allerdings nur einen angenäherten Werth, da, wie gesagt, für unseren Neusilberdraht die theoretischen Voraussetzungen auch nur angenähert erfüllt sind. Man erhält aus den Beobachtungen mit den 3 cm langen Drähten  $\mu = 111$ , während die zweite Combination  $\mu = 73$  liefert.<sup>1)</sup> Es wäre vielleicht eine, auch vom praktischen Standpunkte aus, dankbare Aufgabe, zu untersuchen, welchen Werth  $\mu$  bei verschiedenen Intensitäten und bei verschiedener Dauer der Schwingungen annehmen kann. Man hätte da ziemlich weite Grenzen, von den in der Praxis üblichen Wechselströmen an bis zu den Oscillationen, welche den Strahlen electrischer Kraft entsprechen.

Bezüglich der Verzweigung sehr schneller electrischer Schwingungen lehrt die Theorie, dass für diese nur der Coefficient der Selbstinduction, nicht aber der Widerstand maassgebend ist. Der Coefficient der Selbstinduction  $S$  ist nach Stefan (l. c.) gegeben durch die Formel

$$S = 2l \left( \log \frac{2l}{ac} + \frac{1}{4\pi a} \sqrt{\frac{\mu \sigma}{n}} \right).$$

Darin bedeutet  $l$  die Länge des Drahtes; die übrigen Bezeichnungen sind dieselben wie vorher.  $c$  ist eine Constante, welche nach den verschiedenen Theorien der Induction verschiedene Werthe annimmt. Wir nehmen  $c = e^{3/2}$ , wie das der sogenannten electromagnetischen Theorie der Induction entspricht. Für unsere 6 cm langen Drähte wird das erste Glied der Formel innerhalb der Klammer = 4,97; das zweite

1) Dabei ist vorausgesetzt, dass von der entwickelten Wärmemenge nichts auf Rechnung der Hysteresis zu setzen ist.



gibt für Eisen, wenn man  $\mu = 73$ ,  $n = 9 \times 10^7$  und  $\sigma = 11\,200$  annimmt, die Zahl 0,41; für alle anderen ist es zu vernachlässigen. Sind die Drähte gleich lang und gleich dick, so haben alle denselben Coefficienten der Selbstinduction, nur der von Eisen ist ungefähr 10 Proc. grösser. Der Theorie gemäss müssen sich also die Schwingungen, selbst das Eisen einbegriffen, nahezu in zwei gleiche Theile verzweigen, wenn die beiden Zweige gleich lang und gleich dick sind. Wir müssen daher in diesem Falle für das Verhältniss der Wärmeentwicklung durch die Schwingungen sehr nahe denselben Werth erhalten wie früher, wo die Drähte hintereinander geschaltet waren.

Die Beobachtung ergab für die Combination Eisen—Neusilber die Zahl 5,2 für das Wärmeentwickelungsverhältniss bei Verzweigung der Schwingungen und 5,0, als die Drähte hintereinander geschaltet waren. Der constante Strom theilte sich bei der Verzweigung so, dass er das Eisen 1,73mal so stark erwärmte wie das Neusilber, während früher bei gleichem Strom  $V = 0,41$  erhalten wurde.

Die Verzweigung Neusilber—Kupfer lieferte  $V_0 = 2,5$ , gut übereinstimmend mit dem bei der Hintereinanderschaltung erhaltenen Werthe, während die Theilung des constanten Stromes  $V = 0,117$  und die Erwärmung bei gleicher Intensität  $V = 19,5$  ergab.

Hier lieferte die Beobachtung in der That überall Resultate, wie sie nach den theoretischen Ueberlegungen zu erwarten waren.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich also wie folgt zusammenfassen:

Der Widerstand, durch welchen die Wärmeentwicklung beim Durchgange electrischer Schwingungen von sehr kurzer Dauer bedingt ist, hängt von der Magnetisirbarkeit des betreffenden Drahtes und von der Drahtsorte selbst ab; von dieser jedoch in anderer Weise als beim constanten Strom. Für Drähte aus Eisen, Neusilber, Messing und Kupfer von 6 cm Länge und 0,018 cm Halbmesser ergibt sich bei Schwingungen eine Wärmeentwicklung, welche ungefähr durch die Relationen 10,5:1,75:1:1 gegeben ist; doch dürfte die auf Kupfer bezügliche Zahl etwas zu gross sein.

Wendet man auf diese Beobachtungen die von Stefan berechneten Formeln an, so zeigt sich bei der Combination Neusilber—Messing eine gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung. Die Combination Neusilber—Kupfer liefert nicht harmonisirende Werthe, was zum Theile darauf zurückzuführen ist, dass bei diesen Versuchen nicht alle Bedingungen erfüllt waren, welche die Theorie voraussetzt.

Für die magnetische Permeabilität des Eisens wurde unter Zugrundelegung der Stefan'schen Formel in einem Falle die Zahl 111, im anderen 73 gefunden.

Die Beobachtungen haben gezeigt, dass bei der Verzweigung electrischer Schwingungen von sehr kurzer Dauer nur der Coefficient der Selbstinduction, nicht aber der Widerstand maassgebend ist.

### 5. Ueber Spitzenausströmung; von K. Wesendonck.

Im Interesse der Aufklärung des noch vielfach contro- versen Gebietes der electricischen Spitzenentladungen seien mir zu der interessanten Arbeit des Hrn. Precht<sup>1)</sup> einige Bemerkungen und Vergleiche mit den Beobachtungen einiger anderer Physiker gestattet.

Zunächst habe ich *nicht* behaupten<sup>2)</sup> wollen, wie Hr. Precht p. 178 anzunehmen scheint, beim Ersetzen der Büschel durch Glimmen *trete stets eine Potentialerhöhung ein*, sondern *nur* in dem dort erwähnten, von Faraday beobachteten Falle, nicht mehr in dem von Gangain angegebenen. Es schien nach den mir bekannten Erfahrungen vielmehr anfangs zweifelhaft, ob Glimmen *et. par.* unter höheren Potentialen als Büschel vorhanden sein könne und ich stellte daher eine specielle Untersuchung des Falles an. Ich fand dann, wie l. c. p. 482 angegeben, dass Büschel auch bei constant gehaltenem Potential aus der glimmenden Electrode hervorbrechen, und ich glaubte dann warnen zu sollen vor Schlüssen allein aus der Art der Entladung auf die dazu nöthigen Spannungen. Ferner betonte ich p. 486 gelegentlich von Versuchen, bei denen ein Luftstrom gegen einen geladenen Pol getrieben wurde, es erfolge alsdann eine Aenderung des Modus der Ausströmung ohne eine solche des Potentials. Hrn. Precht's Resultat, dass eine Aenderung der Lichterscheinung an der Spitze nicht nothwendig eine Aenderung der Spannung in einem bestimmten Sinne zur Folge hat oder durch sie bedingt wird, stimmt also mit meinen Befunden gut überein.

Dass auch feine Spitzen nur von einer bestimmten recht merklichen Spannung an einen Leiter entladen, resp. selbst Electricität ausströmen lassen, war übrigens nicht nur aus

1) Precht, Wied. Ann. **49**. p. 150—184. 1893.

2) K. Wesendonck, Wied. Ann. **40**. p. 481 u. f. 1890.

einer Beobachtung von Dvořac, sondern auch aus denen von Riess<sup>1)</sup>, Nahrwoldt<sup>2)</sup> und einigen Angaben von mir bekannt<sup>3)</sup>, indem die Entladung aus einer scharfen Spitze aufhörte für pos. bei einer Electrometerangabe von 20°, für neg. bei 15°. Bei der stumpfen Spitze von ca. 10° Kegelöffnung, welche zu den Wied. Ann. Bd. 39 beschriebenen Versuchen diente und die einer abgeleiteten Platte in 34,1 mm Entfernung gegenüberstand, findet man nach den l. c. p. 607 gemachten Angaben ein Entladungspotential in der Gegend von 10 000 Volt. Auch die intermittirenden Ausströmungen unter kleineren Potentialen als den continuirlichen Entladungen entsprechen, sind von mir und zwar nicht gerade an besonders scharfen Spitzen beobachtet und gelegentlich kurz erwähnt worden.<sup>4)</sup> Bei den an zweiter Stelle angeführten Versuchen handelt es sich darum zu zeigen, wie weit dem Aufhören des Leuchtens auch das Verschwinden des Ausströmens genau entspricht. Es sei mir gestattet, hier zu wiederholen, dass das Aussetzen beider Erscheinungen für nicht ganz feine Spitzen vollkommen zusammenfiel, dagegen gab eine ganz dunkel erscheinende Nähnadel, wenn die Spannung eben unter den Werth, welcher sichtbares Leuchten liefert, gesunken, noch immer eine Spur eines continuirlichen Stromes. Gegenüber einer Angabe des Hrn. Precht l. c. p. 169 sei übrigens bemerkt, dass ich gelegentlich von Versuchen über die Ventilwirkung schon hervorgehoben<sup>5)</sup>, dass das negative Leuchten leichter entsteht (nicht nur länger anhält bei abnehmender Spannung), als das positive, auch später sowohl den Anfang wie das Aufhören der Entladungen beobachtete<sup>6)</sup>, indem mit zunehmender wie abnehmender Spannung gearbeitet wurde. Stets fand sich dabei ein leichteres Ausströmen der negativen Electricität; auch Hr. Nahrwoldt bestimmte l. c. das leichtere Eintreten der negativen Entladung. Der Einfluss der Länge und der Configuration der Spitze ist auch bereits

1) Riess, Lehre von der Reibungsel. 1. § 246.

2) Nahrwoldt, Wied. Ann. 31. p. 471 u. 472. 1887.

3) K. Wesendonck, Wied. Ann. 30. p. 1 ff. 1887.

4) K. Wesendonck, Wied. Ann. 30. p. 34. 1887 und Naturw. Rundschau. 37. p. 302. 1887.

5) K. Wesendonck, Naturw. Rundschau 37. p. 303. 1887.

6) K. Wesendonck, Wied. Ann. 39. p. 606. 1890.

früher bemerkt worden<sup>1)</sup>; was Hr. Precht über die Unwirksamkeit sehr kleiner Erhebungen mittheilt, stimmt gut überein mit kürzlich veröffentlichten Beobachtungen des Verfassers.<sup>2)</sup> Doch scheint mir der Einfluss der Form der äussersten Spitze cet. par. noch der näheren Aufhellung bedürftig, wozu bis jetzt meines Wissens nur Chattock einen Anfang gemacht.<sup>3)</sup> Das Ergebniss, welches Hr. Precht mit einem Büschel von Spitzen erhielt, dass dieser die Electricität schwerer ausströmen lasse, als eine einzelne Spitze ist im Einklang mit älteren Angaben<sup>4)</sup>, während die Hrn. v. Obermayer und v. Pichler<sup>5)</sup> eine Erleichterung des Ausströmens constatiren, wenn die Entladung bereits eingetreten. Der Befund (l. c. p. 163), dass die beobachteten Anfangspotentiale nur mangelhafte Uebereinstimmung zeigen, ist nach den starken Schwankungen der Stromstärke die zu Zeiten von mir bei constant gehaltener Spannung bemerkt wurden und den ebenfalls erhaltenen inconstanten Angaben des Electrometers für die Potentiale, bei denen Entladung eben beginnt oder aufhört<sup>6)</sup>, nicht auffallend. Die Spannungen, welche einer gewissen constanten Stromstärke entsprechen, gibt Hr. Precht p. 180, sie variiren zwischen 8000 und 8450 Volt, würde unter diesen Umständen stets auf eine bestimmte Electrometerablesung eingestellt worden sein, so hätte man bei dem steilen Ansteigen der Tafel I, Fig. 15 gegebenen Curven nicht unerheblich verschiedene Angaben des Galvanometers erhalten. Ein länger fortgesetzter Uebergang derselben Electricitätsart von Spitze zu Platte hatte übrigens bei meinen Untersuchungen auch in staubfreien Gasen, die nach Hrn. Nahrwoldt eine merkliche Ladung nicht annehmen, dennoch häufig, aber nicht immer, eine Erschwerung des Ausströmens zur Folge, entsprechend Hrn. Precht's Resultat,

1) Mascart, Wallentin. 1. p. 157—158. 1883; Riess, Lehre von der Reibungsel. 1. § 241.

2) K. Wesendonck, Wied. Ann. 49. p. 298 u. 299. 1893.

3) Chattock, Phil. Mag. (5) 32. p. 285. 1891. Vgl. Riess, Lehre von der Reibel. 1. § 242.

4) Kuhn, Angewandte Electr. p. 11. 1866. Vgl. Wiedemann, Electr. 1. p. 93. 1893.

5) v. Obermayer und v. Pichler, Wien. Ber. 2. 1886. Vgl. Holtz, Blitzableiter. p. 19. 1878.

6) K. Wesendonck, Wied. Ann. 39. p. 607 u. 611. 1890.

dass der Werth des Entladungspotentials nicht unabhängig davon ist, ob kurz zuvor ein Ausströmen von Electricität aus der Spitze stattgefunden hat oder nicht. Eine Abstumpfung der Spitze ist bei meinen Versuchen indessen wohl nicht als Ursache anzunehmen, da ja die Verkleinerung der Leitfähigkeit keine dauernde war, höchstens ist wohl an eine Veränderung der Oberfläche zu denken, die bei ruhigem Stehen wieder verschwindet.<sup>1)</sup> Ein bestimmter Einfluss von ruhigem Stehen der Apparate, vom Einfüllen frischer Gase<sup>2)</sup> und dem vorherigen Passiren entgegengesetzter Ladungen liess sich nicht feststellen, die von Hrn. v. Obermayer<sup>3)</sup> erwähnte Druckabnahme bei Luft fand sich übrigens damals auch, aber nicht regelmässig (p. 596). Doch möchte ich mir erlauben, hier nochmals zu betonen, dass in den p. 599 angeführten Januarbeobachtungen ein Zustand erreicht wurde, *bei dem alle Arten von Schwankungen nur noch recht gering waren*. Was die Beobachtungen an Wasserstoff betrifft, so stimmen die Angaben des Hrn. v. Obermayer mit den meinigen darin überein, dass *H* eine bedeutend grössere Leitfähigkeit als Luft besitzt und letzterer fand speciell eine erhebliche Begünstigung der negativen Electricität.<sup>4)</sup> Nach Hrn. Precht ist das Verhältniss der Anfangspotentiale für Luft und Wasserstoff bei

$$+ = \frac{2750}{2125} = 1,294,$$

bei

$$- = \frac{2055}{1550} = 1,32,$$

während Hr. v. Obermayer<sup>5)</sup> unter nahezu gleicher Stromstärke für dieses Verhältniss 2,5 ca. findet. Bei Hrn. Precht's Anfangspotentialen ist eine erhebliche Begünstigung negativer Entladungen durchaus nicht vorhanden, obige Quotienten sind ja nahe gleich, indessen sei hier auf die bedeutende Abnahme der Stromstärke der negativen Ladungen hingewiesen, welche nach längerem Durchgehen von Electricität bei nicht ganz

1) Vgl. Wied. Ann. **39**. p. 616. 1890.

2) Frisches Einfüllen von Luft erhöhte einigemal die Leitfähigkeit.

3) v. Obermayer, Wien. Ber. **102**. p. 23. 1891.

4) l. c. p. 4 u. p. 28.

5) l. c. p. 611.

reinem Wasserstoff sich zeigte und die bei Entladung wieder verschwand. Stickstoff und Luft haben nach Hrn. Precht beinahe dieselben Entladungspotentiale, entsprechend der fast gleichen Leitfähigkeit in meinen Versuchen für positive Electricität, dagegen fand sich bei diesen wieder eine Begünstigung der negativen Electricität im Vergleich zu Luft, während Hr. Precht die nahe gleichen Zahlen 2050 und 2000 angibt. Das Material der Spitze hat übereinstimmend nach den Hrn. v. Obermayer und Precht keinen merklichen Einfluss auf die Entladung<sup>1)</sup>; die Beobachtung, dass an einer stumpfen Spitze grössere negative Werthe sich ergeben können, stimmt mit meinen Befunden<sup>2)</sup> überein.

Die Anwendung eines Galvanometers mit nicht besonders gut voneinander isolirten Windungen dürfte übrigens vielfach Bedenken hervorrufen, bei doch stets mehr oder minder discontinuirlichen Entladungen, wie es wohl hier der Fall ist; eine Controlle solcher Galvanometerangaben möchte wohl manchem Physiker erwünscht erscheinen.

Zu Bedenken gibt vielleicht auch die Berechnung über die Wirksamkeit der Blitzableiter Anlass, nicht nur wegen der dabei verwendeten Extrapolation der Wolkenspannung aus den Ergebnissen von Laboratoriumsversuchen.<sup>3)</sup> Zu beachten erscheint hier unsere Unkenntniss der gehaueren Umstände, unter denen die Blitzbildung vor sich geht. Regenmassen in der Nähe der Entladungsstellen können eventuell wie genäherte isolirte Leiter wirken, andererseits auch etwa wie angefügte Spitzen und so das Funkenpotential erheblich verändern. Der Vergleich mit einem Plattencondensator dürfte dann auch nicht mehr annähernd passen und viel zu hohe Potentiale voraussichtlich liefern. Die Wolke als unendlich fern zu betrachten, scheint mir auch nicht ganz berechtigt, sie bewirkt ja gerade durch Influenz erst die Spitzenausströmung. Man darf wohl nicht einfach dem Blitzableiter das Wolkenpotential beilegen und die Wolke als neutral ansehen, denn Versuche von Hrn.

1) l. c. p. 173 u. p. 18.

2) K. Wesendonck, Wied. Ann. 30. p. 32 u. 33. 1887; 49. p. 295 u. 296. 1893.

3) Vgl. Heydweiller, Wied. Ann. 48. p. 231. 1893.



Heydweiller<sup>2)</sup> über die Entladungen zwischen verschieden grossen Kugeln geben für dieselbe Schlagweite durchaus nicht dasselbe Potential, wenn die kleinere abgeleitet, die grössere isolirt ist, wie im umgekehrten Falle. Auch scheint mir, wenn man die Umkehrung vornimmt, muss man nicht der isolirten Spitze allein, sondern der ganzen Erdoberfläche mit allen leitend damit verbundenen Gegenständen das betreffende Entladungspotential geben. Blitzableiter und Erde befinden sich ja in Wirklichkeit auch auf demselben Potential, wenn von der Wolke influenzirt. Alsdann hängt die Wirkung der Spitzen aber noch davon ab, wie sehr diese ihre Umgebung überragt. Denkt man sich die Erde geladen, so dürfte immer aber noch eine starke Influenz auf die Wolke in Betracht zu ziehen sein. Dass bei schneller Potentialerhöhung einer Wolke, wie das beim Gewitter vielfach mit gutem Grunde angenommen wird, die Spitzenausströmung als nur wenig belangreich anzusehen, scheint mir in wohlbegründeter Weise bereits in dem Gutachten<sup>2)</sup> der Berliner Akademie ausgeführt zu sein.

Berlin, 4. August 1893.

1) Heydweiller, Wied. Ann. 48. p. 233. 1893.

2) Monatsberichte für 1880 p. 754. Vgl. Holtz, Blitzableiter. p. 18. Greifswald, Bamberg, 1878.

**6. Notiz über eine einfache  
Methode, um dielectricische Flüssigkeiten auf ihr  
Leitungsvermögen zu untersuchen; von  
K. R. Koch.**

In neuerer Zeit sind vielfach Untersuchungen über das Zusammenbestehen von Dielectricitätsvermögen und electrolytischer Leitungsfähigkeit angestellt worden. Beschäftigt mit einer Untersuchung, bei der ich möglichst schnell über das Isolationsvermögen in qualitativer Weise Auskunft zu erhalten wünschte, habe ich folgende Methode als sehr brauchbar und schnell zum Ziele führend gefunden. Nimmt man an, dass die electriche Leitung in dielectricischen Flüssigkeiten electrolytischer Natur ist, so wird man an zwei in dieselbe eingesenkten Electroden, die mit einer galvanischen Batterie verbunden sind, eine galvanische Polarisirung zu erwarten haben. In gewöhnlicher Weise lässt sich dieselbe natürlich galvanometrisch oder electrometrisch nicht messen. Man kann jedoch ein Capillarelektrometer, in welchem man den Electrolyten durch die zu untersuchende Flüssigkeit selbst ersetzt, in passender Weise derartig empfindlich machen, dass das Vorhandensein einer Polarisirung und damit die electrolytische Leitungsfähigkeit nachgewiesen werden kann. Ein gewöhnliches Lippmann'sches Capillarelektrometer war hierfür nicht brauchbar; empfindlicher ist dasselbe in der Dewar'schen Form.<sup>1)</sup> Dieses Electrometer besteht bekanntlich aus einem horizontalen Rohr von ca. 1 mm Weite, das beiderseits mit Quecksilbergefässen communicirt und bis zum Niveau des Verbindungsrohres mit Quecksilber gefüllt ist; die Quecksilbermasse im Rohre ist getrennt durch einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, wenn das Instrument in gewöhnlicher Weise zur Messung von electromotorischen Kräften benutzt werden soll; in dem vorliegenden Fall war die verdünnte Schwefelsäure ersetzt durch einen Tropfen der zu untersuchenden Substanz. Verbindet man nun

<sup>1)</sup> Dewar, Nature 15. p. 210. 1877.

die beiden Zuleitungsgefässe des Electrometers mit den Polen einer Batterie, so tritt je nachdem man die Stromrichtung wählt, sofort ein Wandern des Tropfens in der einen oder anderen Richtung ein, wenn die Substanz electrolytisch leitet und mithin an den gegenüberliegenden Quecksilberoberflächen Polarisation eintritt. Bei diesen schlecht leitenden Flüssigkeiten sollte der Tropfen eine Länge von  $\frac{1}{2}$  mm nicht überschreiten.

In dieser Weise untersucht zeigten *alle* benutzten dielectrischen Flüssigkeiten ohne Ausnahme Polarisation und zwar fand die Bewegung des Tropfens soweit meine Untersuchungen reichen immer im Sinne einer durch die Polarisation wachsenden Oberflächenspannung an der Kathode statt. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass die Ursache dieser Leitungsfähigkeit, z. B. beim Benzol, Verunreinigungen der Substanz sind, was mir aus folgenden Beobachtungen zu folgen scheint. Lässt man den Strom eine längere Zeit geschlossen, so vermindert sich die Beweglichkeit des Tropfens bedeutend. Ebenso genügt es den Apparat einige Tage ruhig sich selbst zu überlassen, um die Leitungsfähigkeit der dielectrischen Flüssigkeit bedeutend zu verkleinern.

Wenn diese Auffassung richtig ist, so sollte es möglich sein durch sorgfältiges Reinigen der Substanz auch die Polarisation und entsprechend die Leitungsfähigkeit möglichst zu verkleinern. Ich wählte zu meinen Versuchen Benzol (nicht Benzin, weil dies kein definirter Körper ist), das Hr. Prof. Dr. Häussermann im chemisch-technischen Laboratorium der hiesigen Hochschule, die Güte hatte, für mich in möglichster Reinheit darstellen zu lassen. Als dies in der erwähnten Weise im Electrometer untersucht wurde, zeigte auch dies ebenso wie das käufliche starke Polarisation, trotzdem das Electrometer vorher sorgfältig gereinigt und getrocknet war, und mehrfach destillirtes Quecksilber angewandt wurde. Erst als, ausser den angeführten Vorsichtsmaassregeln, auch das Quecksilber heiss (ca.  $120^{\circ}$ ) in den heissen Apparat eingefüllt wurde, zeigte das sorgfältig gereinigte und trockene Benzol keine Polarisation selbst bei hohen electromotorischen Kräften. Das Benzol in grösster Reinheit scheint demnach ein vollkommener Isolator für Electricität zu sein, die beob-

achtete Leitungsfähigkeit rührt von Verunreinigungen, speciell von Feuchtgkeit her, die sich bei diesen Versuchen auf der Oberfläche des Quecksilbers befunden haben mag. Diejenigen Methoden zur Bestimmung der Dielectricitätsconstanten dielectricischer Flüssigkeiten, deren Resultat durch ein etwaiges Leitungsvermögen der Flüssigkeiten beeinflusst werden, müssen demgemäss zu ungenauen Resultaten führen, da es bei der gewöhnlichen Anordnung und den verhältnissmässig grossen Massen und Flächen, die dabei in Betracht kommen, schwerlich gelingen mag die Verunreinigungen und das Feuchtwerden zu verhindern.

Die Methode ist an Empfindlichkeit einer galvanometrischen Messung mit einem hochempfindlichen astatischen Thomson'schen Galvanometer gleichwerthig wenn nicht überlegen.

Stuttgart, Phys. Inst. d. techn. Hochschule, 1893.

7. *Ueber die Susceptibilität des Sauerstoffs;  
von R. Hennig.*

(Hierzu Taf. XL)

Einleitung.

Zur Vergleichung der magnetischen Drucke, welche zwei verschiedene Gase in demselben Magnetfelde erleiden, hat Toepler ein Verfahren angegeben<sup>1)</sup>, welches sich gegenüber anderen Methoden dadurch auszeichnet, dass es durch eine einzige Beobachtung unmittelbar die Differenz der zu vergleichenden Drucke ergibt. Das Princip dieses Verfahrens ist kurz das folgende:

Eine schwach geknickte Glasröhre (Fig. 1), welche an der Knickungsstelle einen kurzen Flüssigkeitsfaden enthält, wird derart in ein homogenes Magnetfeld gebracht, dass die Ebene der Schenkel vertical liegt und die Schenkel annähernd gleiche Neigung gegen den Horizont besitzen; der Flüssigkeitsfaden muss sich vollständig im Magnetfelde befinden, während die Enden der Röhre über dasselbe hinausragen. Befindet sich dann beiderseits des Flüssigkeitsfadens in der Röhre dasselbe Gas, so bleibt der Stand der Flüssigkeit bei Erregung des Feldes ungeändert, da die auf die Flüssigkeitskuppen ausgeübten magnetischen Drucke sich gegenseitig aufheben. Werden dagegen beide Schenkel der Röhre mit verschiedenen Gasen angefüllt, so tritt bei Erregung des Feldes eine Verschiebung des Flüssigkeitsfadens ein, die nach der Seite des Gases mit kleinerer Susceptibilität gerichtet ist und aus deren Grösse sich die Differenz der Susceptibilitäten der beiden Gase leicht im absoluten Maasse bestimmen lässt. Es werden nämlich, wenn wir mit  $\kappa_1$  und  $\kappa_2$  die Susceptibilitäten der beiden Gase, mit  $\kappa_0$  die Susceptibilität der Trennungsflüssigkeit und mit  $H$  die Feldstärke bezeichnen, auf die beiden Flüssigkeitskuppen magnetische Drucke  $p_1$  und  $p_2$  ausgeübt,

1) Toepler u. Hennig, Sitzungsber. der Akad. der Wiss. zu Berlin vom 15. März 1888, sowie Wied. Ann. 34. p. 790. 1888.

welche nach dem Innern der Flüssigkeit gerichtet sind und beziehentlich die Grösse haben:

$$p_1 = \frac{x_1 - x_0}{2} H^2, \quad p_2 = \frac{x_2 - x_0}{2} H^2.$$

Hieraus folgt eine Differenz der magnetischen Drucke von der Grösse:

$$(1) \quad p_1 - p_2 = \frac{x_1 - x_2}{2} H^2,$$

durch welche die erwähnte Verschiebung des Flüssigkeitsfadens hervorgebracht wird. Diese Verschiebung dauert so lange, bis die Differenz der magnetischen Drucke durch den entstehenden hydrostatischen Druck  $P$  aufgehoben wird. Die Grösse des letzteren ist aber bei kleinem Knickungswinkel der Röhre gegeben durch den Ausdruck:

$$(2) \quad P = a \cdot \alpha \cdot \sigma,$$

wobei  $a$  die horizontale Verschiebung des Flüssigkeitsfadens in Centimetern,  $\alpha$  den spitzen Winkel zwischen den Schenkeln der Röhre in Bogenmaass, und  $\sigma$  das spezifische Gewicht der Flüssigkeit in Dynen pro Kubikcentimeter darstellt. Sonach ergibt sich aus der beobachteten Horizontalverschiebung des Flüssigkeitsfadens der Unterschied der Susceptibilitäten der beiden Gase nach der Formel:

$$(3) \quad x_1 - x_2 = \frac{2 a \alpha \sigma}{H^2}.$$

Diese Formel bleibt auch bestehen, wenn der Flüssigkeitsfaden nicht homogen ist, sondern wenn seine Susceptibilität von Querschnitt zu Querschnitt variirt. Man überzeugt sich hiervon leicht, wenn man sich den ganzen Flüssigkeitsfaden in unendlich dünne Schichten zerlegt denkt und die Summe der Druckdifferenzen für alle Schichten bildet; man erhält dann für die gesammte auf den Flüssigkeitsfaden in seiner Bewegungsrichtung wirkende Druckdifferenz wieder die frühere Formel.<sup>1)</sup> Hiermit ist aber zugleich ausgesprochen, dass eine

1) Man kann sich auch experimentell überzeugen, dass eine Unhomogenität des Flüssigkeitsfadens keinen wesentlichen Einfluss hat. Bringt man in einer geknickten Röhre einen beiderseits durch Luft begrenzten Faden von Eisenchloridlösung in ein nahezu homogenes Magnetfeld, so bemerkt man keinen wesentlichen Unterschied der Erscheinung, ob der Faden homogen ist oder an dem einen Ende mit Wasser verdünnt wird.

Aenderung der Flüssigkeitskuppen durch Absorption der angrenzenden Gase auf die Methode keinen Einfluss hat. Die Absorption könnte höchstens durch Aenderung der hydrostatischen und Capillaritätsverhältnisse die Gleichgewichtslage des Fadens beeinflussen; doch ist dieser Einfluss offenbar praktisch zu vernachlässigen; er lässt sich ausserdem durch zweckmässige Anordnung der Beobachtungen vollständig eliminieren.

Die Formel (3) bedarf einer Correction, wenn das Magnetfeld, wie es praktisch meist der Fall sein wird, nicht ganz homogen ist. Man hat dann ausser der Verschiebung  $a$  des Flüssigkeitsfadens, welche eintritt, wenn beide Schenkel der Röhre mit den zu vergleichenden Gasen 1 und 2 gefüllt sind, noch zu beobachten die Verschiebung, welche man bei derselben Lage der Röhre erhält, wenn man beide Schenkel entweder mit dem Gase 1, oder aber beide Schenkel mit dem Gase 2 anfüllt. Bezeichnet man diese Verschiebungen mit  $a_1$ , bez.  $a_2$ , ferner die Feldstärken an beiden Flüssigkeitskuppen mit  $H_1$ , bez.  $H_2$ , so erhält man für die Differenz der Susceptibilitäten die corrigirten Formeln<sup>1)</sup>:

$$(3a) \quad \kappa_1 - \kappa_2 = \frac{2(a - a_1) \alpha \sigma}{H_2^3}$$

oder

$$(3b) \quad \kappa_1 - \kappa_2 = \frac{2(a - a_2) \alpha \sigma}{H_1^3}.$$

1) Bei Füllung mit verschiedenen Gasen sind die auf die Flüssigkeitskuppen ausgeübten Drucke:

$$p_1 = H_1^3 \cdot \frac{\kappa_1 - \kappa_0}{2}, \quad p_2 = H_2^3 \cdot \frac{\kappa_2 - \kappa_0}{2},$$

mithin

$$\begin{aligned} p_1 - p_2 &= \alpha \alpha \sigma = H_1^3 \frac{\kappa_1 - \kappa_2}{2} + (H_1^3 - H_2^3) \frac{\kappa_2 - \kappa_0}{2} \\ &= H_2^3 \frac{\kappa_1 - \kappa_2}{2} + (H_1^3 - H_2^3) \frac{\kappa_1 - \kappa_0}{2}. \end{aligned}$$

Bei Füllung beider Schenkel mit dem Gase 1 oder mit dem Gase 2 erhält man die Bezeichnungen:

$$\alpha_1 \alpha \sigma = (H_1^3 - H_2^3) \frac{\kappa_1 - \kappa_0}{2},$$

oder

$$\alpha_2 \alpha \sigma = (H_1^3 - H_2^3) \frac{\kappa_2 - \kappa_0}{2}.$$

Hieraus ergeben sich die obigen Formeln.



Sind z. B. die zu vergleichenden Gase Sauerstoff (1) und atmosphärische Luft (2), so würde bei Anwendung der Formel (3b)  $a_2$  die Verschiebung des Flüssigkeitsfadens bei beiderseitiger Luftfüllung,  $H_1$  die Feldstärke am Orte der an Sauerstoff grenzenden Flüssigkeitskuppe bezeichnen.

In der eingangs erwähnten ersten Publication der Methode haben die Verfasser die Suszeptibilitäten, oder vielmehr die von Quincke eingeführten magnetischen Constanten  $k = (\kappa/2g)$  einer Reihe von Gasen mitgetheilt, doch wurde damals auf die Genauigkeit der erhaltenen Zahlenwerthe kein besonderes Gewicht gelegt; vielmehr dürften diese Werthe schon wegen der Unvollkommenheit der damaligen Feldstärkebestimmungen sehr unsicher sein. Es bestand die Absicht<sup>1)</sup>, die Beobachtungen mit verbesserten Hilfsmitteln fortzusetzen, wobei zur Erzielung genauerer Resultate der Apparat derart abgeändert werden sollte, dass er die Vergleichung zweier Gase in comprimирtem Zustande gestattete.

Fast gleichzeitig mit unserer Publication erschien eine ausführliche Arbeit von Quincke<sup>2)</sup> über denselben Gegenstand, in der die Gase gleichfalls in comprimирtem Zustande, und zwar unter Drucken bis zu 40 Atmosphären, untersucht werden. Die Beobachtungsmethode, deren Einzelheiten als bekannt vorausgesetzt werden dürfen, war eine Differenzmethode: es wurden die Steighöhen eines magnetischen Manometers gemessen, wenn sich über der Flüssigkeit das eine mal ein Vacuum, das andere mal das zu untersuchende Gas befand. Auf diese Weise wurden die magnetischen Constanten, d. h. die Werthe  $\kappa/2g$  für eine grössere Anzahl von Gasen unter sehr verschiedenen Drucken und Feldstärken bestimmt; die Quincke'sche Arbeit ist wohl die umfassendste, die über diesen Gegenstand bis jetzt existirt; indessen zeigen die erhaltenen Resultate noch immer sehr beträchtliche Abweichungen untereinander, was bei den mannichfachen Fehlerquellen derartiger Differenzbeobachtungen nicht Wunder nehmen kann.

In ähnlicher Weise wie Quincke bestimmt auch du Bois<sup>3)</sup> die Suszeptibilität des Sauerstoffes aus Differenzbeobachtungen,

1) Vgl. die letzte Seite der genannten Abhandlung.

2) Quincke, Wied. Ann. **34**. p. 401. 1888.

3) du Bois, Wied. Ann. **35**. p. 37. 1888.

indem er die Flüssigkeit des magnetischen Manometers abwechselnd unter Leuchtgas und unter Sauerstoff bringt und die Susceptibilität des Leuchtgases gleich Null setzt.

In neuester Zeit sind noch zwei Arbeiten von Curie<sup>1)</sup> und von Dewar<sup>2)</sup> über denselben Gegenstand erschienen. Curie benutzt im Princip die schon von Becquerel und Faraday angewandte Methode: es werden die Kräfte verglichen, welche auf eine in einem unhomogenen Magnetfelde befindliche Glasbirne ausgeübt werden, wenn dieselbe das eine mal mit Wasser, das andere mal mit comprimirtem Sauerstoff von gegebenem Druck und gegebener Temperatur angefüllt ist. Die verwendeten Drucke gehen von 5—20 Atmosphären, die Temperaturen von 20—450 Grad, die Feldstärken am Orte der Glasbirne von 200—1350 abs. Einheiten. Es folgt aus den Versuchen, dass die Susceptibilität des Sauerstoffes von der Feldstärke unabhängig, dagegen dem Gasdrucke direct und dem Quadrate der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist. Für Sauerstoff von der Temperatur 20° ergibt sich der auf die Masseneinheit bezogene Magnetisirungscoefficient 145 mal so gross, als der des Wassers.

Dewar endlich demonstrirt die magnetischen Eigenschaften verflüssigten Sauerstoffs, ohne jedoch eine exacte Messung der Susceptibilität desselben vorzunehmen; der von ihm angegebene Werth dieser Grösse ( $\frac{1}{1000}$  von der des Eisens) kann wohl nur als ein Näherungswerth betrachtet werden.

Obgleich von den genannten Arbeiten die ersten beiden unmittelbar nach unserer ersten Publication erschienen, und obgleich namentlich die Quincke'sche Arbeit in ihrem Umfange weit über den Rahmen unserer eigenen Beobachtungen hinausging, hielten wir doch die Vorzüge der Compensationsmethode, welche durch die Toepler'sche „Drucklibelle“ ermöglicht wird, für erheblich genug, um eine Fortsetzung unserer Beobachtungen nicht für überflüssig zu erachten.

Im Einverständniss mit Hrn. Toepler habe ich diese Untersuchungen seither selbständig weitergeführt und habe

1) Curie, Compt. rend. 115. p. 1292. 1892.

2) Dewar, Electr. 29. p. 169. 1892.

mich zunächst bemüht, dem Apparate eine Form zu geben, die die directe Vergleichung comprimirter Gase gestattete. Ausserdem war ich bemüht, unter den bekannteren Methoden der Feldstärkebestimmung diejenige ausfindig zu machen, die für meine Zwecke am geeignetsten erschien und die insbesondere gestatten sollte, die Feldstärkebestimmungen immer gleichzeitig mit den magnetischen Beobachtungen an den Gasen vorzunehmen. Die Erläuterung dieser Methode bildet den ersten Theil der vorliegenden Abhandlung, die Beschreibung des magnetischen Druckapparates und die Uebersicht der bis jetzt damit angestellten Versuche den zweiten Theil.

Die Untersuchungen sind im physikalischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt worden. Gern hätte ich dieselben auf eine grössere Anzahl von Gasen erstreckt, was jedoch durch meine inzwischen erfolgte Uebersiedelung nach Riga verhindert worden ist. Ich musste mich deshalb auf die im Nachfolgenden mitgetheilten Beobachtungen am Sauerstoff beschränken, welche indessen zur Genüge darthun, dass die Methode den von ihr erwarteten Grad von Zweckmässigkeit und Zuverlässigkeit im Vergleich mit anderen besitzt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Hrn. Geheimrath Toepler für die gütige Anregung und Förderung, die er meiner Arbeit nach jeder Richtung hat zu Theil werden lassen, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

### I. Theil

#### Bestimmung der Feldstärke.

Besondere Sorgfalt habe ich auf die Bestimmung der Feldstärke verwendet; es sei mir deshalb gestattet, mein Verfahren mit einiger Ausführlichkeit darzulegen.

Von der bei den Beobachtungen des Jahres 1888 angewendeten Methode des mit Eisenchloridlösung gefüllten Quincke'schen Manometers wurde von vornherein Abstand genommen, da ich erstens die Messungen möglichst direct, d. h. unabhängig von den Angaben anderer Beobachter auszuführen wünschte, und da zweitens gerade die genannte Methode in der starken Reibung der Flüssigkeit, in Concentrationsänderungen, vielleicht auch in chemischen Ver-

änderungen derselben und in Ungleichmässigkeiten der Benetzung so mannichfache Fehlerquellen besitzt, dass sie mir zu genauen Messungen wenig geeignet erscheint.

Von anderen Methoden der Feldstärkebestimmung habe ich für meine Zwecke besonders die folgenden drei in Betracht gezogen:

1. *Die optische Methode*, Bestimmung der Feldstärke aus der Drehung der Polarisationssebene in einer Schicht von Schwefelkohlenstoff. Diese Methode gestattet bei Anwendung empfindlicher Polarisationsapparate recht genaue Messungen; auch dürfte die in Betracht kommende Verdet'sche Constante des  $\text{CS}_2$  durch Beobachtungen von verschiedenen Seiten mit hinreichender Sicherheit festgestellt sein. Andererseits hat aber die Methode den Nachtheil, dass sie für jede Messung umständliche Vorbereitungen und zeitraubende Einstellungen bei völlig verdunkeltem Zimmer erfordert und dass sie die Bestimmung der Feldstärke nur an einer einzigen Stelle des Magnetfeldes, der durchbohrten Mitte der Eisenkerne des Electromagneten entsprechend, gestattet. Zur dauernden Verwendung während der Untersuchung der Gase erwies sich deshalb diese Methode als ungeeignet.

2. *Die Inductionsmethode*. In das Magnetfeld wird eine Spule von bekannter Windungsfläche rasch eingeführt und die inducirte Strommenge aus dem Ausschlage eines ballistischen Galvanometers bestimmt. Diese Methode, die auch Quincke bei seinen magnetischen Untersuchungen der Flüssigkeiten und Gase verwendet, erfordert zwar eine einmalige sorgfältige Bestimmung schwieriger Hilfsgrössen, nämlich der Windungsfläche der Spule, des Reductionsfactors, der Schwingungsdauer und des Dämpfungsverhältnisses des Galvanometers und des Widerstandes der Inductionsleitung; sie gestattet dann aber auch eine bequeme und hinreichend genaue absolute Messung der Feldstärke an beliebigen Punkten des Magnetfeldes, die sich ohne zeitraubende Vorbereitungen beliebig oft wiederholen lässt. Für meine Zwecke musste ich jedoch auch von der dauernden Verwendung dieser Methode absehen, da mein magnetischer Druckapparat die Einführung der Spule zwischen die Pole des Ruhmkorff'schen Electromagneten nicht gestattete.

3. *Die Methode des Bifilargalvanometers*, die, von W. We-

ber zur absoluten Stromstärkebestimmung ersonnen <sup>1)</sup>, zuerst von F. Kohlrausch zur Bestimmung der Horizontalintensität des Erdmagnetismus verwendet <sup>2)</sup> und neuerdings von F. Stenger in sehr zweckmässiger Weise zur Intensitätsmessung starker Magnetfelder mit horizontalen Kraftlinien umgestaltet worden ist. <sup>3)</sup> Das Princip dieser Methode ist folgendes:

Eine Drahtrolle von der Windungsfläche  $F$  ist an einer Bifilarsuspension von der Directionskraft  $D$  befestigt, durch deren Aufhängedrähte ein Strom von der Intensität  $i$  zur Rolle geleitet wird. Die Axe der Rolle liegt horizontal, die Windungsebenen parallel den Kraftlinien des Feldes. Beim Durchleiten des Stromes  $i$  wird auf die Rolle ein horizontales Drehmoment vom Betrage  $H F i \cos \alpha$  ausgeübt (wo  $\alpha$  den Ablenkungswinkel und  $H$  die Feldstärke bedeutet), das durch das Drehmoment der Bifilarsuspension  $D \sin \alpha$  compensirt wird. Durch Gleichsetzung beider Ausdrücke ergibt sich für die Horizontalintensität des Magnetfeldes die Formel

$$H = \frac{D}{F i} \operatorname{tg} \alpha.$$

Beobachtet man gleichzeitig die Stromstärke  $i$  an einem Galvanometer vom Reductionsfactor  $C$ , so hat man  $i = C \cdot \operatorname{tg} \beta$  und erhält demnach

$$H = \frac{D}{F \cdot C} \cdot \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \beta}.$$

Diese Methode bietet in ihrer Anwendung mannichfache Vortheile. Zunächst gestattet sie, durch Aenderung der Stromstärke  $i$  die Bestimmung der Feldstärke  $H$  innerhalb sehr weiter Grenzen mit fast gleicher Genauigkeit durchzuführen. Dann sind die eigentlichen Beobachtungen, nachdem die Constanten der Versuchsanordnung einmal ermittelt sind, sehr bequem anzustellen; sie bestehen nur in der Messung der beiden Winkel  $\alpha$  und  $\beta$ , die mit grosser Genauigkeit mittels Spiegel und Scala ausgeführt werden kann. Benutzt man eine Stromquelle von constanter electromotorischer Kraft, z. B. einen

1) W. Weber, Pogg. Ann. 55. p. 181. 1842.

2) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 138. p. 2. 1869.

3) F. Stenger, Wied. Ann. 33. p. 312. 1888.

Accumulator, so kann man sich die wiederholte Beobachtung des Winkels  $\beta$  in den meisten Fällen ersparen und es besteht dann die ganze Feldstärkebestimmung in einer einzigen Winkelmessung. Bringt man an der Suspension nach Stenger's Vorschlag noch einen Kupferdämpfer an, so ist die Einstellung derselben in einem kräftigen Magnetfelde eine sehr rasche und sichere, sodass selbst geringe Luftströmungen sie nicht zu stören vermögen und die Anwendung eines besonderen Schutzgehäuses überflüssig wird. Der Dämpfer und die kleine Rolle nehmen im Magnetfelde so wenig Platz ein, dass sie sich bequem neben anderen Beobachtungsapparaten anbringen lassen.

Neben den genannten drei Methoden habe ich noch versucht, die Feldstärke aus der Widerstandsänderung einer von der Firma Hartmann & Braun gelieferten Wismuthspirale zu bestimmen. Doch ergaben sich die Werthe, die ich nach dieser Methode unter Zugrundelegung einer von der Firma beigegebenen graphischen Tabelle erhielt, immer wesentlich kleiner als die nach den andern Methoden gefundenen, während letztere untereinander gut übereinstimmten. Ich vermute deshalb, dass der Grund der Abweichung in der von der Firma ausgeführten Aichung der Spirale lag. Da ich nicht Zeit hatte, die Aichung zu wiederholen, sah ich mich genöthigt, von dieser Methode Abstand zu nehmen.

Von den drei erstgenannten Methoden erwies sich für meine Zwecke nur die dritte, bifilargalvanometrische als in jeder Beziehung geeignet; sie gelangte daher für die Feldstärkebestimmungen während der magnetischen Druckbeobachtungen an den Gasen zur ausschliesslichen Verwendung. Da aber die in diese Methode eingehenden Constanten — Windungsfläche einer sehr kleinen Drahtrolle und Directionskraft einer aus Metalldrähten gebildeten Bifilarsuspension — schwieriger Natur sind, so schien mir die directe Ausmessung dieser Grössen nicht genügende Sicherheit zu bieten, und ich zog deshalb vor, in einer Reihe von Vorversuchen alle drei Methoden nebeneinander zu verwenden, um die Richtigkeit der dritten zu prüfen und eventuell Correctionen anbringen zu können.

Die Ausführung dieser Versuche erforderte einen ziemlich

umfänglichen Beobachtungsapparat, der nebst den nöthigen Nebenmessungen im Folgenden beschrieben werden soll.

Zur *Erzeugung des Magnetfeldes* diente ein grosser Ruhmkorff'scher Electromagnet mit horizontalen Schenkeln, deren Eisenkerne durchbohrt waren und an ihren zugewandten Enden durch Polschuhe verschiedener Grösse und Gestalt armirt werden konnten. Zu den Vorversuchen wurden Polschuhe mit ebenen Endflächen von 8 cm Durchmesser verwendet, welche in der Mitte eine Durchbohrung von 8 mm Durchmesser besaßen. Die Erregung des Electromagneten erfolgte mittels einer Accumulatorenatterie von 60 Tudorzellen, aus der nach Bedürfniss Säulen von 5 bis 15 Elementen gebildet wurden, die einen Strom von 10 bis 30 Ampères im Electromagneten erzeugten. Für die freundliche Ueberlassung dieser Batterie bin ich Hrn. Prof. Stenger zu grossem Danke verpflichtet.

Für die *optische Bestimmung* der Feldstärke wurde der Electromagnet zwischen die Polarisationsvorrichtungen eines grossen Landolt'schen Halbschattenapparates von Schmidt und Haensch eingeschoben, sodass die Durchbohrung der Magnetschenkel in der optischen Axe des Apparates lag. Zwischen den Polflächen befand sich auf einem Stativchen ein mit Schwefelkohlenstoff gefüllter Messingtrog (Fig. 2), dessen parallele Seitenflächen durch aufgeklebte Mikroskopdeckplättchen gebildet wurden. Der Trog war mit einer aufgeschliffenen Messingplatte bedeckt, welcher die Flüssigkeit vor dem Verdunsten schützte.

Die Länge des Trogcs, d. h. der innere Abstand der Gefässwände, wurde auf doppelte Weise gemessen. Einmal wurde mittels eines Plattendickenmessers — Mikrometerschraube mit Zeiger und Sperrrädchen — die Gesammtlänge des Trogcs mit den Glaswänden in verschiedenen Punkten des Umfanges bestimmt und hiervon die vor dem Aufkitten in gleicher Weise bestimmte Dicke der Glasplatten abgezogen. Ausserdem wurde mittels eines auf einer Schlittenführung durch eine Messschraube verschiebbaren Mikroskopes direct der innere Abstand der Glaswände in verschiedenen Punkten der oberen Kante gemessen. Beide Messungen stimmten bis auf wenige Hundertel Millimeter überein und ergaben als Mittelwerth der



inneren Troglänge, also als Dicke der von den Lichtstrahlen durchsetzten Schwefelkohlenstoffschicht den Werth

$$l = 1,510 \text{ cm.}$$

Für die Verdet'sche Constante des verwendeten Schwefelkohlenstoffs (Alcohol sulfuric. puriss. von der Firma Gehe & Co. in Dresden) wurde nach Köpsel<sup>1)</sup> der Werth

$$R_t = 0,000\,700 \{1 - 0,00104(t - 18)\} \text{ Grad}$$

eingesetzt, wobei  $t$  die Temperatur des Schwefelkohlenstoffs bezeichnet. Dieser Werth dürfte jedenfalls auf Bruchtheile eines Procentes richtig sein; für diesen Genauigkeitsgrad kann das von Köpsel angegebene zweite Correctionsglied, welches den Factor  $(t - 18)^2$  enthält, unter gewöhnlichen Umständen vernachlässigt werden.

Als Lichtquelle diente ein mit Soda gespeister Linne-mann'scher Knallgasbrenner. Die Soda befand sich in einem Schiffchen aus Platinnetz, das mittels eines Platindrahtes in den dem Polarisator zugewandten Theile der Flamme eingeführt wurde; eine Füllung des Schiffchen reichte für stundenlange Beobachtungen aus. Die so erzielte intensive homogene Beleuchtung gestattete eine sehr empfindliche Einstellung des Halbschattenapparates; wiederholte Einstellungen wichen nur um wenige Hundertel Grad von einander ab.

Um eine Erwärmung des Schwefelstoffs durch die intensive Strahlung der Lichtquelle zu verhüten, war am Polarisator ein Messingschirm angebracht, der vom Analysator aus mittels einer Schnur in die Höhe gezogen werden konnte (vgl. Fig. 3). Ferner wurden die Drahtrollen des Electromagneten, um die Erwärmung derselben durch den Strom unschädlich zu machen, mit doppelwandigen Cylindern aus Messingblech umgeben, durch welche ein Wasserstrom von Zimmertemperatur circulirte. Diese Kühlmäntel blieben auch bei den Beobachtungen an den Gasen in Gebrauch.

Der Gang der optischen Beobachtungen war anfänglich der, dass zuerst die Einstellung des Analysators bei ruhendem Magneten und leerem Troge bestimmt wurde, dann bei erregtem Magneten und leerem Troge, dann bei ruhendem Magneten und gefülltem Troge, endlich bei erregtem Magneten

1) Köpsel, Wied. Ann. 26. p. 456. 1885.

und gefülltem Troge. Die Differenz zwischen der ersten und dritten Einstellung liefert den remanenten Magnetismus, die Differenz zwischen der zweiten und vierten Einstellung den temporären Magnetismus des Feldes. Späterhin wurde nur die zweite und vierte Einstellung benutzt, da es sich zeigte, dass der remanente Magnetismus für die Druckbeobachtungen an den Gasen nicht in Betracht kam.

Die Messung der Feldstärke nach der *Inductionsmethode* erforderte eine Reihe von Vorbestimmungen, nämlich 1. der Windungsflächen der Inductionsrolle, 2. des Reductionsfactors des ballistischen Galvanometers, 3. der Schwingungsdauer desselben, 4. des Widerstandes der Inductionsleitung. Das gleichfalls in die Formel eingehende Dämpfungsverhältniss des Galvanometers wurde, da es sich als nicht ganz constant erwies, nicht durch Vorversuch bestimmt, sondern für jede einzelne Feldstärkemessung durch Ausschwingenlassen des Magneten ermittelt.

1. *Windungsfläche der Rolle.* Dieselbe wurde einmal aus dem Durchmesser und der Anzahl der Drahtwindungen, dann aus der Länge des aufgewickelten Drahtes und der Windungszahl berechnet. Der Draht (seidenumsponnener Kupferdraht von etwa 0,3 mm Durchmesser) wurde in einer einzigen Lage auf einen genau abgedrehten Hartgummicylinder von 24 mm Durchmesser und 10 mm Höhe aufgewickelt. In die Bodenflächen dieses Cylinders waren flache Nuthen eingefeilt, in welche die Drahtenden eingelegt und durch aufgeschraubte Kupferbacken mit der übrigen Leitung verbunden wurden. In der Mittellinie jeder Nuth ging ein schmaler Einschnitt bis an den Rand der Scheibe (vgl. Fig. 4); in diesem wurde der Draht mit etwas Wachs festgekittet, dann scharf auf die Mantelfläche des Cylinders herumgebogen und unter constanter Belastung aufgewickelt. Hierbei lief der Draht über eine Glasscala, auf welcher die Abstände feiner, durch umgeschlungene Coconfäden auf dem Drahte gebildeter Marken gemessen und hierdurch die gesammte zur Aufwicklung gelangte Drahtlänge bestimmt wurde. Das freie Drahtende wurde, immer unter constanter Belastung, ebenfalls scharf in die entsprechende Nuth eingebogen, festgekittet, und endlich beide Drahtenden durch Stanniolzwischenlagen mit den aufgeschraubten Kupferbacken in innige Berührung gebracht.

Die aufgewickelten Drahtwindungen wurden zur besseren Isolation nachträglich mit geschmolzenem Wachs durchtränkt und dadurch zugleich in festen Zusammenhang mit dem Hartgummicylinder gebracht.

Die gesammte zur Aufwicklung gelangte Drahtlänge wurde auf diese Weise zu 190,94 cm bestimmt; die Windungszahl war 25, sodass sich ein mittlerer Windungsdurchmesser von 2,431 cm ergibt.

Ausserdem wurden mittels des schon erwähnten Schlittenmikrometers auf jede Seite der bewickelten Rolle zwei zu einander senkrechte Windungsdurchmesser (von Drahtmitte zu Drahtmitte) gemessen; das Mittel aus diesen vier Messungen ergab für den Durchmesser den Werth 2,437 cm.

Als Hauptmittel aus beiden Bestimmungen wurde schliesslich für den Windungsdurchmesser der Werth 2,434 cm angenommen, woraus sich für die Windungsfläche der Werth ergibt:

$$F = 116,3 \text{ cm}^2.$$

Die Metallbacken der Rolle endigten in halbcylindrisch abgedrehten, von einander isolirten Stützen, an welche die überspannenen Zuleitungsdrähte angelöthet waren. Diese Stützen waren in eine Glasröhre von ca. 15 cm Länge eingekittet, welche die Leitungsdrähte aufnahm, und die ihrerseits mittels einer aufge kitteten Messinghülse am Rande einer Messingscheibe von ca. 6 cm Durchmesser befestigt war. Durch eine seitliche Durchbohrung der Messinghülse mündeten die Leitungsdrähte ins Freie. Die Messingscheibe drehte sich um eine horizontale Axe auf einer Führungsscheibe, welche an einem Stativ verstellbar befestigt war; beide Scheiben waren aufeinander abgeschliffen, sodass eine vollkommen sichere und leichte Führung erreicht wurde. Ein am Stativ verstellbarer starker Draht mit zwei Anschlägen begrenzte die Bewegung der Rolle.

2. *Reductionsfactor des Galvanometers.* Das verwendete Galvanometer war ein mässig gedämpftes Weber'sches Spiegelgalvanometer mit schwerem cylindrischen Magnetstab (vgl. Müller-Pfaundler, Lehrb. der Physik. 9. Aufl. 3. Bd. p. 605). Da ich für meine Beobachtungen keinen Gehülfen zur Verfügung hatte, war es mir nicht möglich, das Galvanometer

ausserhalb des Wirkungsbereiches des Electromagneten aufzustellen; dasselbe war auf einer Wandconsole im Beobachtungszimmer in einer Entfernung von etwa 5,5 m vom Electromagneten unverrückbar befestigt. Auf diese Entfernung war die Einwirkung der letzteren noch sehr merklich, wodurch die Beobachtungen etwas complicirt wurden. Ich half mir so, dass ich zunächst den Electromagneten derart orientirte, dass er bei der maximalen verwendeten Stromstärke und bei dem zu den Feldstärkebestimmungen benutzten, durch einen Messingklotz fixirten Polabstande keine Ablenkung des Galvanometers hervorrief; bei anderen Stromstärken und Polabständen ergaben sich dann kleine Ablenkungen, die jedoch die unvermeidlichen Declinationsschwankungen kaum überstiegen. Die Bestimmung des Reductionsfactors geschah nun sowohl bei ruhendem, als auch bei mit verschiedenen Stromstärken erregtem Electromagneten, und zwar wurden genau dieselben Stromstärken benutzt, wie bei den Feldstärkebestimmungen und den magnetischen Beobachtungen an den Gasen, nämlich der Strom einer fünfzelligen, zehnzelligen und fünfzehnzelligen Accumulatorbatterie. Da bei ruhendem und bei maximal erregtem Electromagneten der Reductionsfactor nur um wenige Procente differirte, so dürfte eine wesentliche Unsicherheit durch dieses Verfahren nicht zu befürchten sein, so lange nur der Electromagnet seine Stellung und seinen Polabstand unverändert beibehält. Die Unbequemlichkeit der wiederholten Bestimmung des Reductionsfactors wird reichlich aufgewogen durch den Vortheil, dass man nicht von einem in grösserer Entfernung arbeitenden Gehülfen abhängig ist.

Die Bestimmung des Reductionsfactors geschah mittels des Silbervoltameters, wobei die Empfindlichkeit des Galvanometers eine zweimalige Stromverzweigung nöthig machte. Die hierbei zur Verwendung gelangenden Siemens'schen Stöpselrheostaten waren vorher calibriert worden; der Widerstand des Galvanometers nebst Zuleitung wurde mittels eines Siemens'schen Universalgalvanometers bestimmt. Der durch das Untersuchungsgalvanometer fliessende Strom betrug 0,000 1845 des Stromes im Voltameter. Als Stromquelle diente ein Tudor-accumulator. Die Zeiten wurden mit einer gut gehenden Taschenuhr, die Ausschläge des Galvanometerspiegels mittels

einer in der Nähe des Electromagneten aufgestellten verificirten Papierscala gemessen. Die Wägungen der in 40 Minuten bei zweimaligem Wechsel des Galvanometerstromes gebildeten Silberniederschläge im Voltameter ergaben unter Zugrundelegung des Werthes 67,09 mg/min für das electrochemische Aequivalent des Silbers die folgenden Werthe des Reductionsfactors:

Electromagnet ruhend	$C_0 = 0,000\ 3254$ C. G. S.
" erregt mit 5 Accum.	$C_1 = 0,000\ 3327$ "
" " " 10 "	$C_2 = 0,000\ 3414$ "
" " " 15 "	$C_3 = 0,000\ 3477$ "

Ueber eine Correction dieser Werthe vergleiche den nächsten Abschnitt.

3. *Schwingungsdauer des Galvanometers.* Auch diese Grösse musste sowohl bei ruhendem als auch bei erregtem Electromagneten bestimmt werden. Hierzu diente ein mit der Normaluhr des Laboratoriums verbundener electriccher Registrirapparat. Die Uhr zeichnete auf einen Papierstreifen Secundenmarken auf; die Durchgänge des Galvanometerspiegels durch die Gleichgewichtslage wurden vom Beobachter durch Druck auf einen Morsetaster markirt. Aus einem Beobachtungssatze von etwa 10 bis 12 Durchgängen wurde der mittlere Werth der Schwingungsdauer nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, indem die Beobachtungen symmetrisch zur Mitte combinirt wurden. Als Mittel aus je drei bis vier Beobachtungssätzen ergaben sich die folgenden Werthe der Schwingungsdauer bei ruhendem und bei mit verschiedenen Stromstärken erregtem Electromagneten:

Electromagnet ruhend	$T_0 = 15,31$ sec.
" erregt mit 5 Accum.	$T_1 = 15,15$ "
" " " 10 "	$T_2 = 14,97$ "
" " " 15 "	$T_3 = 14,83$ "

Die Schwingungsdauern müssen umgekehrt proportional sein den Quadratwurzeln aus den Reductionsfactoren. Gleichet man die gefundenen Werthe der  $C$  und der  $T$  derart gegeneinander ab, dass dieses Gesetz erfüllt ist und dass gleichzeitig die Quadratsummen der relativen Correctionen je zweier zusammengehöriger Werthe von  $C$  und  $T$  möglichst klein werden, so ergibt sich folgendes corrigirte System der Reductionsfactoren und Schwingungsdauern:

$C_0 = 0,000\ 3256$	C. G. S.	$T_0 = 15,32$	sec.
$C_1 = 0,000\ 3326$	"	$T_1 = 15,16$	"
$C_2 = 0,000\ 3413$	"	$T_2 = 14,97$	"
$C_3 = 0,000\ 3477$	"	$T_3 = 14,83$	"

Diese corrigirten Werthe sind den Feldstärkebestimmungen zu Grunde gelegt.

Es ist noch zu bemerken, dass bei den Bestimmungen der  $C$  und der  $T$ , sowie bei den späteren Feldstärkebestimmungen auch die Schwankungen des Erdmagnetismus mittels eines Kohlrausch'schen Variometers mit vier Ablenkungsstäben beobachtet wurden. Dieselben erwiesen sich jedoch als zu unbedeutend, als dass sie hätten in Rechnung gezogen werden müssen.

4. *Widerstand der Inductionsleitung.* Derselbe wurde mittels eines Siemens'schen Universalgalvanometers bestimmt, und zwar zur Controlle zunächst in zwei getrennten Theilen, dann im Ganzen. Es fand sich:

Theil  $a$  (Galvanometer mit Zuleitung)  $w_1 = 17,57$  S.-E.

Theil  $b$  (Inductionsrolle mit Zuleitung)  $w_2 = 1,475$  „

Beide Theile zusammen  $w_1 + w_2 = 19,04$  „

Demnach wurde der Gesamtwiderstand

$$w = 19,04 \text{ S.-E.} = 1796 \cdot 10^7 \text{ C. G. S.}$$

gesetzt. Die Zimmertemperatur betrug hierbei  $22,5^\circ$ . Die aus den Schwankungen der Zimmertemperatur hervorgehenden Widerstandsänderungen wurden späterhin berücksichtigt, und zwar unter Annahme eines Temperaturcoefficienten von  $0,4$  Proc. pro Grad Celsius.

Die Messung der Feldstärke mittels der Inductionsrolle ging nun in folgender Weise vor sich. Nachdem der Electromagnet erregt und die hierdurch verursachte geringe Bewegung des Galvanometerspiegels vollständig zur Ruhe gekommen war, wurde die vorher orientirte Inductionsrolle rasch in das Magnetfeld eingeführt, der entstehende Ausschlag des Galvanometerspiegels beobachtet und beim Zurückschwingen des letzteren im Momente des Durchganges durch die Gleichgewichtslage die Rolle rasch wieder aus dem Magnetfelde entfernt. Der nunmehr nach der anderen Seite erfolgende Ausschlag wurde gleichfalls notirt, desgleichen die successiven Umkehrpunkte des frei abschwingenden Magneten (letztere zur Berechnung des Dämpfungsverhältnisses).



Bezeichnen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  die beiden ersten Galvanometerausschläge in Bogenmaass,  $C$  den Reductionsfactor,  $T$  die Schwingungsdauer,  $k$  das Dämpfungsverhältniss,  $q = \log \text{nat}(k)$  das natürliche logarithmische Decrement des Galvanometers, so erhält man für die Stärke jedes Inductionsstosses (die inducirte Strommenge) die Formeln:

$$Q = \frac{CT\alpha_1}{\sqrt{\pi^2 + q^2}} \cdot e^{\frac{q}{\pi} \arctan \frac{\pi}{q}} = \frac{CT\alpha_2}{\left(1 + \frac{1}{k}\right) \sqrt{\pi^2 + q^2}} \cdot e^{\frac{q}{\pi} \arctan \frac{\pi}{q}}.$$

Aus dem Werthe von  $Q$  berechnet sich die gesuchte Feldstärke:

$$H = \frac{Qw}{F},$$

wo  $w$  den Widerstand der Leitung,  $F$  die Windungsfläche der Inductionsrolle bedeutet. Für  $Q$  wurde das arithmetische Mittel der aus den beiden vorstehenden Gleichungen sich ergebenden Werthe eingesetzt, die übrigens immer nur um Bruchtheile eines Procentes voneinander abwichen.

Die *Bifilarsuspension* (das Bifilargalvanometer) war folgendermaassen construirt (vgl. Fig. 5):

Ein kleiner Cylinder aus electrischem Kupfer von ca. 6 mm Durchmesser und Höhe erhielt an den ebenen Begrenzungsflächen parallele Nuthen; in die eine wurde der zur Bewickelung verwendete Draht (seidenbesponnener feinsten Telephondraht) mit Wachs eingekittet, scharf auf die Mantelfläche herumgebogen, unter constanter Belastung aufgewickelt, dann scharf in die Nuth der anderen Bodenfläche eingebogen und hier wieder festgekittet. Die freien Endstücke des Drahtes wurden zusammengedrillt und durch eine Glasröhre von ca. 15 cm Länge geführt, an deren Mündung die bewickelte Rolle mit Wachs angekittet wurde. Zum Schutze gegen Beschädigungen und zur besseren Isolation erhielt die ganze Rolle einen dünnen Wachsüberzug. Auf die Glasröhre wurde noch ein kleiner durchbohrter Block aus electrolytischem Kupfer aufgeschoben; dieser diente ebenso wie der Kupferkern der Rolle dazu, die Schwingungen der letzteren im Magnetfelde zu dämpfen. In starken Magnetfeldern wurde hierdurch eine fast aperiodische Einstellung erzielt.



Das obere Ende der Glasröhre wurde in eine Hartgummihülse eingekittet, welche mit Backen versehen war, gegen die sich Backen aus Messing anschrauben liessen. Zwischen den Hartgummi- und Messingbacken wurden die Aufhängedrähte der Suspension festgeklemt; an den Messingbacken waren ausserdem mittels Schraubchen und Stanniolzwischenlagen die freien Drahtenden der Rollenbewicklung befestigt. Die Aufhängedrähte (ausgeglühte Silberdrähte von 0,14 mm Dicke) waren mit ihren oberen Enden wiederum in Messingbacken eingeklemmt, die an einem horizontalen Hartgummistäbchen verschoben und durch Schrauben festgestellt werden konnten. An diesen Messingbacken waren zugleich die Zuleitungsdrähte für den electrischen Strom festgeschraubt. Das Hartgummistäbchen war mittels eines horizontalen Messingarmes in einer Muffe befestigt, die ihrerseits an einem soliden verticalen Messingstabe verschiebbar war. Letzterer war in dem später zu beschreibenden Beobachtungsgestell festgeschraubt.

Die Windungsebenen der Rolle lagen parallel, die Ebene der Aufhängedrähte dagegen senkrecht zur Axe des Electromagneten, sodass die ablenkende Wirkung des Magnetfeldes nur auf die Rolle, nicht auf die Aufhängevorrichtung zur Geltung kam.

Die *Windungsfläche* der Bifilarrolle wurde ebenso wie die der Inductionsrolle auf doppelte Weise bestimmt: einmal durch Messung der Länge des aufgewickelten Drahtes, dann durch directe Ausmessung des Durchmessers der aufgewickelten Windungen mittels des Schlittenmikrometers. Aus der ersten Bestimmung ergab sich ein mittlerer Windungsdurchmesser von 6,196 mm, aus der zweiten Bestimmung ein solcher von 6,210 mm, im Mittel also  $d = 6,203$  mm. Die Windungszahl war 15, also die Windungsfläche:

$$F = 4,53 \text{ cm}^2.$$

Das Gewicht des Bifilarkörpers betrug 41,87 g, das halbe Gewicht der Aufhängedrähte 0,06 g, die mittlere Länge der Aufhängedrähte 40,08 cm, der obere Abstand derselben 2,269 cm, der untere Abstand 2,344 cm, die halbe Drahtdicke 0,0068 cm, der Elasticitätsmodul des Silberdrahtes  $74 \cdot 10^7 \text{ g/cm}^2$ , die Beschleunigung der Schwere  $981 \text{ cm/sec}^2$ . Hieraus be-

rechnet sich die *Directionskraft* der Bifilarsuspension (vgl. Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik, § 53):

$$D = 1430 \frac{\text{g cm}^2}{\text{sec}^2}.$$

Der Strom für die Bifilarrolle wurde von einem Tudor'schen Accumulator geliefert (unter Einschaltung eines Ballastwiderstandes von ca. 100 Ohm). Ein abgezwiegtter Theil des Stromes ging durch das Weber'sche Galvanometer<sup>1)</sup>; aus dem Ausschlage des Galvanometers und dem bekannten Verhältniss der Zweigwiderstände bestimmte sich die Stromstärke in der Bifilarrolle. Bei der grossen Constanz schwacher Accumulatorenströme brauchte die einmal bestimmte Stromstärke nur von Zeit zu Zeit controlirt zu werden; sie betrug mit geringen Schwankungen 0,00194 C. G. S. Der Ausschlag der Rolle wurde mittels eines auf den Bifilarkörper vertical aufgekitteten Spiegels mit Fernrohr und Scala bestimmt. Kleine Orientirungsfehler der Rolle gegen die Kraftlinien wurden durch Commutation des Stromes eliminirt.

Die *Ausführung der Feldstärkebestimmungen* nach den beschriebenen drei Methoden geschah in folgender Reihenfolge. Zuerst wurde die optische Bestimmung durchgeführt; während der Dauer derselben kam der Magnet des Weber'schen Galvanometers wieder vollständig zur Ruhe. Dann folgte in der beschriebenen Weise die Bestimmung mittels der Inductionsrolle, endlich die Bestimmung mittels der Bifilarsuspension, nachdem vorher durch Umlegen der Wippe das Galvanometer aus der Inductionsleitung ausgeschaltet und an die Bifilarleitung angezweigt worden war.

Da sich die drei Bestimmungen meist auf verschiedene Punkte des Magnetfeldes bezogen, so wurden diese Punkte nachträglich mittels der Bifilarsuspension mit einander verglichen, wobei durch vorher angebrachte Marken an der horizontalen und verticalen Führungstange der Suspension eine rasche und sichere Einstellung der Bifilarrolle auf den gewünschten Punkt ermöglicht wurde.

1) Das Galvanometer war mittels einer Wippe an die Bifilarleitung angezweigt; durch Umlegen der Wippe wurde der Anschluss gelöst und das Galvanometer mit der Inductionsrolle verbunden.

Die *Resultate* der Bestimmungen sind in folgender Tabelle niedergelegt, in welcher die Feldstärken bereits auf einen und denselben Punkt des Magnetfeldes, nämlich den Ort der Bifilarrolle reducirt sind.

Satz Nr.	Zahl der Accum.	Polab- stand	Feldstärke			
			Optisch	Mit Induc- tionsrolle	Mit Bifi- larrolle	Mittel
		mm	C. G. S.	C. G. S.	C. G. S.	C. G. S.
1	5	20	4000	4180	—	4060
2	10	20	5990	6200	—	6100
3	15	20	7260	7550	—	7400
4	10	20	5870	5960	5960	5930
5	10	20	5820	5850	5970	5880
6	10	20	5700	5830	5860	5800
7	5	20	3940	3970	4000	3970
8	10	20	5800	5890	5870	5850
9	15	20	7180	7280	7250	7220
10	15	15	—	8570	8510	8540
11	5	15	—	4530	4600	4570
12	5	20	—	3630	3660	3650

Bei Satz 1—3 wurde die Inductionsrolle in die Mitte des Magnetfeldes eingeführt. Da ihr Durchmesser erheblich grösser war als die Durchbohrungen der Magnetpole und der Durchmesser des Schwefelkohlenstofftröges, so ist es einleuchtend, dass sich hier mit der Inductionsrolle grössere Werthe der Feldstärke ergeben mussten als nach der optischen Methode. Im Uebrigen zeigen die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Werthe eine befriedigende Uebereinstimmung; der mittlere Fehler der einzelnen Bestimmungen beträgt im Durchschnitt nicht ganz 1 Proc.

Da für die späteren Feldstärkebestimmungen lediglich die Bifilarsuspension Verwendung finden sollte, so wurde für die Constante dieser Methode, d. h. für den Ausdruck  $D/F$  ein verbesserter Werth berechnet, indem in der Formel

$$H = \frac{D}{F i} \operatorname{tg} \alpha$$

für  $H$  die Mittelwerthe der vorstehenden Tabelle, für  $\alpha$  und  $i$  die zugehörigen Werthe des Drehungswinkels der Bifilarrolle

und der Stromstärke in derselben eingesetzt wurden (für  $i$  der constante Werth 0,00194). Es fand sich auf diese Weise

$$\frac{D}{F} = 314,0 \text{ C. G. S.}$$

während die directe Ausmessung den Werth 315,5 ergeben hatte.

## II. Theil.

### Magnetische Druckbeobachtungen an Gasen.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, ging das Bestreben bei den vorliegenden Beobachtungen darauf hinaus, der Toepler'schen Drucklibelle eine Form zu geben welche die Vergleichung zweier Gase im comprimierten Zustande gestattete. Dieser Zweck wurde durch die nachstehend beschriebene Construction erfüllt (vgl. Fig. 5).

Die beiden Schenkel einer schwach geknickten Glasröhre von ca. 330 mm Länge und 3 mm lichter Weite waren durch vertical abwärts steigende Röhren von gleicher Weite und diese wieder durch eine geschlossene Capillare von 1 mm lichter Weite mit einander verbunden, sodass eine geschlossene Rohrleitung entstand. Die Schenkel der geknickten oberen Röhre waren in der Nähe ihrer äusseren Enden durch kurze Hahnansätze  $aa$  mit der äusseren Luft verbunden; ebenso die verticalen Seitenröhren durch die Hahnansätze  $bb$ . In der Mitte der capillaren unteren Röhre befand sich endlich ein fünfter Hahn  $c$  mit drei Durchbohrungen, welcher bei einer Stellung (Stellung *I*) die beiden Theile der Capillaren unter einander, bei der dazu senkrechten Stellung (Stellung *II*) jeden Theil der Capillaren mit der äusseren Luft verband, und bei Schrägstellung (Stellung *III*) die Capillaren verschloss.<sup>1)</sup>

An den Enden der geknickten oberen Röhre, noch ausserhalb der Hähne  $aa$ , waren in dieselbe feine Capillarröhrchen eingeschmolzen, welche etwa 3 cm vor der Knickungsstelle

1) In der Zeichnung ist der Hahn  $c$  der Deutlichkeit halber etwas asymmetrisch angebracht, während er sich in Wirklichkeit in der Mitte der unteren Röhre befand. Es wäre übrigens zweckmässiger, an Stelle des dreifach durchbohrten Hahnes einen einfach durchbohrten zu setzen und die Verbindung der Capillaren mit der äusseren Luft durch Herausnehmen des Hahnstopfens zu bewerkstelligen.

endigten. Diese Röhrchen dienten zur Zuführung der Gase mittelst der Hähne *b b*, wobei, wie leicht ersichtlich, der Luftinhalt der oberen Röhre durch die Hähne *a a*, der Luftinhalt der Seitenröhren und der unteren Capillaren durch den Hahn *c* ins Freie befördert wurde. Vor der Gasfüllung wurde durch einen der Hähne *a* die Libellenflüssigkeit mittelst eines capillaren Trichters in das obere Rohr gebracht und durch Neigen und Klopfen des Apparates an die Knickungsstelle zwischen den Capillaren gefördert. Hierbei waren beide Hähne *a* geöffnet, dagegen die Hähne *b* geschlossen und der Hahn *c* schräggestellt; trotzdem drang immer ein Theil der Flüssigkeit in die Capillaren ein, der sich aber durch Erwärmung der Seitenrohre mit der Hand leicht heraustreiben liess.

Denkt man sich den Apparat bei geschlossenen Aussenhähnen *a a* und *b b* mit zwei verschiedenen Gasen rechts und links der Libellenflüssigkeit gefüllt und den Hahn *c* in die Stellung *I* gebracht, so communiciren die beiden Gase nur durch die untere, horizontale Capillare mit einander. Durch diese erfolgt bei den innegehaltenen Abmessungen die Vermischung der beiden Gase durch Diffusion so langsam, dass sich dieselben im allgemeinen noch nach stundenlangem Stehen des Apparates als ziemlich rein erwiesen. Erheblich beschleunigt wird dagegen die Vermischung, wenn durch Bewegungen der Libellenflüssigkeit ein Transport der einen oder der anderen Gasfüllung durch die untere Capillare hindurch bis in die verticalen Seitenröhren erfolgt; dann kann, insbesondere wenn die Diffusion noch durch die Schwerkraft unterstützt wird, eine sehr rasche Verunreinigung der Gase stattfinden. Da nun Verschiebungen der Libellenflüssigkeit infolge der magnetischen Druckunterschiede mit Nothwendigkeit auftreten, so darf man, damit dieselben keinen Gastransport durch die untere Capillare hindurch bewirken, den Durchmesser der letzteren nicht gar zu klein nehmen. Ausserdem wurden, um die erwähnten Störungen auszuschliessen, in die Capillaren noch Höhlungen von grösserer lichter Weite eingeblasen. Eine zu enge Capillare hat übrigens noch den grossen Nachtheil, dass der Druckausgleich durch dieselbe sehr langsam erfolgt und sich deshalb alle ungleichmässigen Erwärmungen des Apparates äusserst störend bemerklich

machen. Mit einem früher benutzten Apparate, dessen capillare Verbindungsröhre nur 0,5 mm lichte Weite besass, war es mir nicht möglich, eine ruhige Einstellung der Libellenflüssigkeit zu erhalten. Die später gewählte Weite von 1 mm erwies sich als zweckentsprechend; der Druckausgleich erfolgte genügend rasch, um Wärmestörungen auszuschliessen, die Diffusion genügend langsam, um während der Beobachtungen im allgemeinen die Reinheit der Gase zu gewährleisten. Zu bemerken ist noch, dass die Beobachtungen schon gestört werden, sobald eine merkliche Diffusion sich in den verticalen Seitenröhren geltend macht, da dann durch die Aenderung des aerostatischen Druckes eine stetige Verschiebung der Libellenflüssigkeit eintritt.

Die *Bestimmung des Knickungswinkels* der Libelle erfolgte wieder, wie bei den früheren Beobachtungen, mit Hilfe eines sogenannten Libellenprobers, d. h. einer ebenen Platte, die mittels einer mit Gradtheilung versehenen Elevationsschraube um bestimmte Winkel gegen den Horizont geneigt werden kann. Bei dem verwendeten Libellenprober entsprach einer vollen Umdrehung der Elevationsschraube eine Neigung der Platte um  $156,2'$ . Die Libelle wurde mit einem Flüssigkeitsfaden (Alkohol oder Petroleum) versehen und vermittels zweier Stativchen auf die Platte des Libellenprobers so aufgestellt, dass die Ebene der Libellenschenkel ungefähr vertical und senkrecht zur Drehaxe des Libellenprobers stand. Dann wurde mittels des Schlittenmikrometers diejenige Verschiebung des Flüssigkeitsfadens gemessen, welche einer bestimmten Neigung des Libellenprobers gegen die Anfangslage entsprach. Bezeichnet  $l$  die Länge des Flüssigkeitsfadens (den Horizontalabstand zwischen den beiden Menisken),  $\Delta l$  die beobachtete Verschiebung des Fadens,  $\Delta \alpha$  die entsprechende Neigung der Platte und  $\alpha$  den gesuchten Knickungswinkel, so findet sich leicht:

$$\Delta l : l = \Delta \alpha : \alpha \quad \text{oder} \quad \alpha = l \cdot \frac{\Delta \alpha}{\Delta l}.$$

Sind die Libellenschenkel gekrümmt, so bedeutet in vorstehenden Formeln  $\alpha$  den Winkel, den die an den Orten der Menisken construirten Tangenten der Libellenaxe mit einander bilden. Durch Anwendung von Flüssigkeitsfäden verschiedener

Länge zur Bestimmung des Knickungswinkels kann man sich leicht über eine etwaige Krümmung der Röhre orientiren. Krumme Röhren sind für die Messung nicht gerade unbrauchbar, doch ist, da man sie Punkt für Punkt auswerthen muss, ihre Verwendung eine sehr umständliche. Dasselbe gilt von Röhren ungleichen Calibers. Die Calibrität prüft man, indem man die Verschiebung des Flüssigkeitsfadens an beiden Menisken misst.

Die Auswerthung meines Apparates erfolgte in der Weise, dass der Flüssigkeitsfaden aus einer extremen Lage, in welcher er fast die eine eingeschmolzene Capillare berührte, durch successives Neigen des Libellenprobers um gleiche Winkelgrössen in die andere extreme Lage gebracht wurde. Hierbei wurden etwa 8 bis 10 Einstellungen des Meniscus notirt. Dieselben Einstellungen wurden rückwärts durchlaufen, dann der ganze Beobachtungssatz am zweiten Meniscus und endlich nochmals am ersten Meniscus wiederholt. Da es sich hierbei herausstellte, dass die einer bestimmten Neigung der Röhre entsprechende Verschiebung des Flüssigkeitsfadens an allen Stellen der Röhre und an beiden Menisken merklich dieselbe war (die Abweichungen überstiegen nirgends die Grenze der Beobachtungsfehler), so wurde aus dem ganzen Systeme von Beobachtungen nunmehr diejenige Verschiebung der Flüssigkeit, welche einer bestimmten Neigung der Röhre, nämlich einer bestimmten Umdrehung der Elevationsschraube entsprach, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. In gleicher Weise wurde die Auswerthung des Apparates mit Flüssigkeitsfäden verschiedener Länge wiederholt. Die Längen der Flüssigkeitsfäden wurden gleichfalls mit Hülfe des Schlittenmikrometers gemessen, und zwar zu Anfang, in der Mitte und am Ende jedes Beobachtungssatzes. Die Resultate waren folgende:

$l$	$\Delta l$	$\Delta \alpha$	$\alpha$
Trommeltheile	Trommeltheile	Bogenmaass	Bogenmaass
4478	56,95	0,000 757	0,0595
5950	75,5	0,000 757	0,0596
6812	86,0	0,000 757	0,0600

Dabei ist ungefähr 1 Trommeltheil = 0,005 mm. Die Einstellung der Menisken konnte, da bei geschlossenen Aussen-



hätten beobachtet wurde, also eine Beunruhigung der Libellenflüssigkeit durch äussere Luftströmungen ausgeschlossen war, mit grosser Schärfe festgestellt werden.

Aus den Beobachtungen scheint eine schwache Krümmung der Röhre hervorzugehen, doch kann dieselbe vernachlässigt werden, denn nimmt man als Mittelwerth des Knickungswinkels den Werth

$$\alpha = 0,0597,$$

so beträgt die grösste Abweichung der Einzelbestimmungen von diesem Mittelwerthe nur 0,5 Proc. Noch erheblich kleiner waren die Abweichungen, die sich innerhalb eines Beobachtungssatzes mit demselben Flüssigkeitsfaden ergaben; insbesondere liess sich ein Calibritätsfehler durchaus nicht nachweisen.

Der beschriebene Apparat wurde von Hrn. Fanz Müller (Dr. Geissler Nachfolger) in Bonn angefertigt. Ich möchte Hrn. Müller für die Sorgfalt in der Ausführung des Apparates und für das bereitwillige Entgegenkommen, das er mir bei mehrfachen Abänderungen desselben erwies, an dieser Stelle meinen besonderen Dank aussprechen.

Der Apparat ruhte auf zwei Stativchen, in deren verticalen Klemmen passend ausgefeilte Korkstücke befestigt waren; auf diesen wurde das Libellenrohr durch übergeschlungene Gummibänder festgehalten. Diese Einrichtung ermöglichte eine rasche und bequeme Horizontaleinstellung des Apparates, während gleichzeitig durch den Anschlag der unteren Capillarröhre an die Stativchen die verticale Stellung fixirt wurde. Die Stativchen waren in eine Messingschiene eingeschraubt, die ihrerseits durch Pressschrauben auf einem soliden Zinkrahmen befestigt war und nach Lüften dieser Schrauben nach allen Seiten ein wenig verschoben werden konnte. Weiter waren auf dem Zinkrahmen zwei solide Träger — Zinkguss in Rippenconstruction — festgeschraubt, die oben durch eine horizontale Zinkplatte verbunden waren. Auf letzterer Platte war mittels eines eingeschraubten verticalen Dornes der Obertheil eines grossen Zeiss'schen Mikroskopes (Tubus mit Führungsstück und Triebwerk) derart befestigt, dass er nach Lüften einer Schraubenmutter um diesen Dorn gedreht werden konnte. Selbstverständlich waren die Dimensionen des ganzen Zinkgestelles wie des magnetischen Druckapparates dem ver-

wendeten Electromagneten angepasst, sodass der Flüssigkeitsfaden der auf dem Gestell befestigten Libelle zwischen die Pole des Electromagneten und gleichzeitig der eine Meniscus in das Gesichtsfeld des Mikroskops gebracht werden konnte. Hierzu war nöthig, die obere Platte des Zinkgestelles mit einem Vorsprung zu versehen, der zwischen die Rollen des Electromagneten hineinragte und das Mikroskop trug, sowie an der gegenüberliegenden Stelle mit einem Einschnitt, in welchem das Hahnrohr *a* der Libelle Platz fand. Endlich war auf der oberen Zinkplatte noch eine solide Messingstange festgeschraubt, an welcher in der früher beschriebenen Weise die Bifilarsuspension befestigt war.

Das ganze Zinkgestell ruhte mittels dreier Stellschrauben auf einem soliden Eichentisch, der auf einen vom Fussboden isolirten Pfeiler aufgestellt war. Die vorderste Stellschraube lief in einem eingelassenen Messinggewinde, war sorgfältig geschnitten und mit Theilkreis versehen, sodass es möglich war, die auf dem Gestell befestigte Libelle in ihrer Ebene um bestimmte Winkelgrößen zu neigen. Das hatte den Zweck, zu starke magnetische Verschiebungen des Flüssigkeitsfadens, welche den Meniscus aus dem Gesichtsfelde brachten, durch Neigen des Apparates theilweise zu compensiren, wobei einer Drehung der Elevationsschraube um 1 Trommeltheil eine genau zu ermittelnde Verschiebung des Flüssigkeitsfadens entsprach.

Zur Beobachtung der Verschiebung des Flüssigkeitsfadens diente ein Zeiss'sches Ocularmikrometer, welches bei der gewöhnlich verwendeten Vergrößerung (kurzer Tubus und Objectiv *AA*) einen Scalenwerth von 0,0315 mm besass. Ausnahmsweise wurden noch schwächere Vergrößerungen angewendet, für welche der Scalenwerth des Mikrometers besonders bestimmt wurde. In allen Fällen war der Abstand des beobachteten Meniscus vom Objectiv gross genug, dass die geringen Aenderungen dieses Abstandes, welche bei der Verschiebung der Libellenflüssigkeit eintraten, weder die Deutlichkeit des Bildes, noch den Scalenwerth des Mikrometers merklich beeinflussten.

Die Beleuchtung des Meniscus erfolgte mittels eines Zeiss'schen Mikroskopspiegels, dessen langer, mit mehreren

Gelenken versehener Arm an einem der Schenkel des Electromagneten befestigt war. Später ersetzte ich den etwas unbequem zu handhabenden Spiegel mit gutem Erfolge durch ein einfaches weisses Papierblatt, das mit ein wenig Klebewachs an den Rollen des Electromagneten befestigt und durch einen seitlich aufgestellten Spiegel mit Tageslicht beleuchtet wurde.

Im ganzen Beobachtungsgestell waren Eisenbestandtheile ausser der Triebwelle und einigen Schraubchen des Zeiss'schen Mikroskops nicht vorhanden.

*Füllung des Apparates.* Besondere Vorsichtsmaassregeln erforderte die Füllung des magnetischen Druckapparates mit comprimierten Gasen. Da ein Unterschied der beiderseitig wirkenden Drucke von 1 Zehntausendstel Atmosphäre schon eine Verschiebung des Flüssigkeitsfadens um ca. 2 cm ergeben hätte, und da, sobald der Faden eine der inneren Capillaren berührte, zeitraubende Störungen herbeigeführt wurden, so mussten bei der Einfüllung und Compression der Gase auch die kleinsten Druckunterschiede vermieden, bez. sofort ausgeglichen werden. Dies erreichte ich in folgender Weise. Die zu vergleichenden Gase befanden sich zunächst in zwei möglichst identischen cylindrischen Gasometern (*dd* Fig. 5), von denen der eine an einem Träger des Beobachtungsstells, der andere an einem in den Zinkrahmen eingeschraubten Messingstabe befestigt war. Die Befestigung wurde in ziemlich primitiver Weise durch umgewundene Schnüre bewerkstelligt, wobei beide Gasometer möglichst genau in gleiche Höhe gebracht wurden; zweckmässiger würde es sein, die Befestigung wenigstens des einen Gasometers so einzurichten, dass man seine Höhe mikrometrisch reguliren könnte. Die Gasometergefässe mündeten oben und unten in Röhren aus. Die unteren, verticalen Röhren waren durch überspannene Gummischläuche mittels eines T-Stückes mit einem ca. 3 m langen, verticalen Manometerrohr verbunden, das an der Wand des Zimmers befestigt war und vermittels eines Ausflussgefässes mit Quecksilber gefüllt, durch einen Ausflusshahn wieder entleert werden konnte. Die oberen Mündungsröhren der Gasometer waren horizontal umgebogen und mit Hähnen versehen; durch diese Röhren erfolgte die Füllung der Gasometer.

meter mit den zu vergleichenden Gasen und die Entleerung derselben in die magnetische Libelle. Für die letztere Procedur wurden die Gasometer mit den Hahnrohren *bb* der Libelle durch mit Siegellack eingekittete, etwas federnde Glasröhren verbunden.

Denkt man sich nun die magnetische Libelle mit den Gasometern verbunden, die Hähne *aa* und *bb* geöffnet und den Hahn *c* in die Stellung *II* gebracht, in welcher er beide Seiten des Apparates mit der äusseren Luft in Verbindung setzt, so werden, wenn man jetzt die Hähne der Gasometer öffnet und Quecksilber in das Manometerrohr zufließen lässt, die Gasometergase durch die inneren Capillaren in das Libellenrohr eintreten und durch die Hähne *aa* wieder entweichen, wobei sie allmählich alle Luft aus dem Libellenrohr verdrängen. Ein Seitenstrom der zufließenden Gase wird durch die verticalen Seitenröhren und die untere Verbindungsröhre des Apparates gehen und auch hier die Luft verdrängen, sodass nach einiger Zeit in beiden Hälften des Apparates sich die zu untersuchenden Gase in demselben Zustande der Reinheit befinden werden, den sie in den Gasometern besaßen. So lange der Quecksilberzufluss in das Manometerrohr kein allzu lebhafter ist, wird bei diesem Abschnitte der Füllung eine wesentliche Beunruhigung des Flüssigkeitsfadens nicht eintreten. Schliesst man dann jedoch, um die Gase zu comprimiren, die Aussenhähne *a* der Libelle und bringt den Hahn *c* in die Schrägstellung *III*, in welcher er jede Seite des Apparates für sich abschliesst, so werden bei weiterem Zufließen von Quecksilber in das Manometerrohr sehr bald in den Gasometern sich Volumendifferenzen und damit Druckunterschiede ergeben, welche den Flüssigkeitsfaden der Libelle nach der einen oder der anderen Seite hin verschieben. Diese Druckunterschiede lassen sich nun aber sehr leicht und bequem durch Drehen der Elevationsschraube des Beobachtungsgestells compensiren, da hierdurch die beiden Gasometer in ungleichem Maasse gehoben werden, also willkürliche Volumendifferenzen ihres Gasinhaltes hervorgebracht werden können. Es gelang mir auf diese Weise nach einiger Uebung, die Gase bis auf 4 Atmosphären Ueberdruck zu comprimiren, ohne dass Störungen eingetreten wären. Freilich wurde durch die Neigung

des Beobachtungsgestelles die Libelle in schiefe Lage gebracht, sodass, wenn nach beendigter Compression durch Drehen des Hahnes *c* die Communication zwischen beiden Theilen der Libelle hergestellt wurde, eine Bewegung des Flüssigkeitsfadens eintrat, die sich aber sehr einfach compensiren liess, indem man die Elevationsschraube des Zinkrahmens in die ursprüngliche Stellung zurückdrehte. Hierbei mussten natürlich die Verbindungshähne der Libelle mit den Gasometern geschlossen werden, da sonst ein Gastransport aus einem Gasometer ins andere und damit eine Verunreinigung der Libellenfüllung eingetreten wäre. Vortheilhafter würde es sein, die Ausgleichung der bei der Compression eintretenden Druckunterschiede durch mikrometrische Hebung des einen Gasometers, ohne Neigung der Libelle zu compensiren, wobei natürlich die Verbindung des betreffenden Gasometers mit der Libelle genügend elastisch sein müsste. In diesem Falle würde beim Oeffnen des Verbindungshahnes *c* nur eine geringe, durch die äerostatischen Druckunterschiede in den verticalen Seitenröhren bedingte Verschiebung des Flüssigkeitsfadens eintreten, die sich vorher berechnen liesse; man hätte dann die Möglichkeit, während der magnetischen Druckbeobachtungen die Verbindungen der Libelle mit den Gasometern offen zu lassen und so jederzeit den Gasdruck in der Libelle controlliren zu können. Weiter hätte die erwähnte Verbesserung den Vortheil, dass man nach beendigter Beobachtung die Gasfüllung der Libelle durch Oeffnen des Abflusshahnes des Manometers ohne weiteres wieder auf Atmosphärendruck bringen und demnächst eine Neufüllung vornehmen könnte, ohne die Libelle von ihrem Platze zu entfernen. Bei meiner Versuchsanordnung war diese Möglichkeit zwar auch gegeben, doch musste man vorher durch Zurückdrehen der Elevationsschraube den Apparat in dieselbe Stellung bringen, die er unmittelbar nach beendigter Füllung innegehabt hatte. Leider mangelte es mir an Zeit, an meinem Apparate die gedachte Verbesserung anzubringen.

Sämmtliche Hähne der Libelle, der Gasometer und des Manometerrohres waren durch umgeschlungene Gummifäden gegen die Wirkungen des inneren Ueberdrucks gesichert.

Der Gang der Beobachtungen war nun folgender. Zunächst

wurde die mit Flüssigkeitsfaden versehene, beiderseits mit Luft gefüllte Libelle zwischen den Polen des Electromagneten orientirt und das Mikroskop scharf auf den Meniscus eingestellt. Dann wurde der Strom im Electromagneten geschlossen, mit der Bifilarsuspension die Feldstärke gemessen und gleichzeitig die infolge der Unhomogenität des Feldes entstehende Verschiebung des Flüssigkeitsfadens beobachtet. Diese Verschiebung, die kurz als der „Feldfehler“ bezeichnet sei, wurde von der späteren, nach Füllung der Libelle mit verschiedenen Gasen beobachteten Verschiebung in Abzug gebracht.<sup>1)</sup> Hierauf wurde, ohne die Lage der Libelle zu ändern, die Verbindung derselben mit den Gasometern hergestellt und die Einfüllung und Compression der zu vergleichenden Gase in der beschriebenen Weise vorgenommen. Nachdem der Gasdruck am Manometer abgelesen war, wurden die Verbindungshähne der Libelle mit den Gasometern geschlossen, der Verbindungshahn *c* der unteren Capillaren geöffnet, die eintretende Verschiebung des Flüssigkeitsfadens durch Drehen der Elevationschraube des Beobachtungsgestelles compensirt und, nachdem der Stand des Meniscus ein stationärer geworden war, durch wiederholtes Schliessen und Oeffnen des Stromes im Electromagneten, in der Regel durch fünf bis sieben alternirende Einstellungen, die magnetische Verschiebung des Flüssigkeitsfadens bestimmt. Ging dieselbe über die Scala des Ocularmikrometers hinaus, so wurde sie durch Drehung der Elevationschraube des Zinkrahmens theilweise compensirt und die dieser Drehung entsprechende Verschiebung durch einen Nachversuch bestimmt. Am Anfang und am Schluss jedes Beobachtungssatzes wurde die Feldstärke mit der Bifilarsuspension

1) Streng genommen müsste auch zur Bestimmung des Feldfehlers die Libelle mit comprimirter Luft von demselben Drucke wie bei den späteren Beobachtungen gefüllt werden. Ist der Feldfehler klein, so hat die begangene Vernachlässigung keinen Einfluss. Bei beträchtlichem Feldfehler wurde derselbe auf comprimirte Luftfüllung reducirt, wofür sich leicht die Formel ableiten lässt:

$$a_2 = a_2' \frac{n k_2 - k_0}{k_2 - k_0}.$$

Hierin bedeutet  $a_2'$  den beobachteten,  $a_2$  den auf  $n$  Atmosphärendruck reducirtten Feldfehler,  $k_2$  und  $k_0$  Näherungswerthe für die magnetischen Constanten der Luft und der Libellenflüssigkeit.



gemessen, nach jeder solchen Messung aber der Bifilarkörper wieder aus dem Felde entfernt und in eine am Träger der Suspension befestigte Gabel eingehängt, um den Blick ins Mikroskop frei zu geben. Schliesslich wurden wieder die Verbindungshähne mit den Gasometern vorsichtig geöffnet, die Gase auf Atmosphärendruck gebracht, die Verbindungen mit den Gasometern gelöst und mittels eines Gummischlauches die Gase aus der Libelle herausgesaugt und durch atmosphärische Luft ersetzt, wobei durch passende Hahnstellungen eine stärkere Bewegung des Flüssigkeitsfadens verhindert wurde.

*Resultate.* Zur Untersuchung konnte wegen der Kürze der Zeit nur *Sauerstoff* im Vergleich mit *atmosphärischer Luft* gelangen. (Als Vergleichsgas wird man der Bequemlichkeit halber immer atmosphärische Luft wählen.) Die Differenzen der Susceptibilitäten dieser beiden Gase wurde aus den beobachteten Verschiebungen nach der Formel (3b) p. 487 berechnet. Dabei bedeutet  $a_2$  die Verschiebung bei beiderseitiger Luftfüllung, die eventuell, falls diese Correction in Betracht kam, noch auf comprimirt Luftfüllung umgerechnet wurde,  $a$  die Verschiebung bei einseitiger Sauerstofffüllung,  $H_1$  die Feldstärke am Orte des an Sauerstoff grenzenden Meniscus, auf welchen das Mikroskop eingestellt wurde. Da die Bifilarrolle sich an einem anderen Punkte des Feldes befand, so wurde das Verhältniss der Feldstärken am Orte der Bifilarrolle und am Orte des Meniscus durch besondere Versuche bestimmt.

Der Sauerstoff wurde electrolytisch aus angesäuertem Wasser entwickelt und durch Chlorealcium getrocknet. Das Mündungsrohr des Trockenapparates wurde in eine Spitze ausgezogen und in das Mündungsrohr des ganz mit Quecksilber gefüllten Gasometers eingeschoben, sodass, nachdem alle Luft aus Entwicklungs- und Trockenapparat entfernt war, ein Tropfen Siegellack genügte, um eine luftdichte Verbindung mit dem Gasometer herzustellen. (Verbindungen durch Kautschukschläuche wurden durch den ozonisirten Sauerstoff rasch zerstört.) Durch Oeffnen des Abflusshahnes des Manometerrohres wurde dann das Quecksilber aus dem Gasometer langsam entfernt und reiner Sauerstoff eingelassen. Gleichzeitig wurde



das zweite Gasometer mit getrockneter Luft gefüllt, indem die beim Abfließen des Quecksilbers eindringende Zimmerluft gleichfalls durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Trockenrohr hindurchgehen musste. Der Sauerstoff blieb längere Zeit, mindestens vierzehn Stunden lang, im Gasometer stehen, ehe er zur Verwendung kam; eine durch den Geruch wahrnehmbare Ozonisierung desselben war alsdann nicht mehr vorhanden.

Als Libellenflüssigkeit wurde gewöhnliches, käufliches Petroleum verwendet, welches vortrefflich benetzt und deshalb sehr zuverlässige Einstellungen liefert, ausserdem hinreichend leicht beweglich ist und sich dem Alkohol gegenüber durch geringere Dampfspannung auszeichnet. Das spezifische Gewicht des Petroleums wurde mit einem guten Geissler'schen Aräometersatz bestimmt; es betrug  $\sigma = 0,797$ .

Spezifisches Gewicht der Libellenflüssigkeit  $\sigma = 0,797$

Knickungswinkel der Libelle  $\alpha = 0,0597$

$h$	$t$	$H_1$	$a_2$	$a$	$(x_1 - x_2) \cdot 10^6$
cm Hg	° C.	C. G. S.	cm	cm	C. G. S.
75	24	3700	0	0,015	(0,1036)
75	26	5700	0,003	0,037	0,0991
75	24	8450	0,017	0,092	0,0993
75	23	10340	0,029	0,136	0,0944
146	27	5690	0,003	0,068	0,0975
153	24	8360	0,018	0,157	0,0922
211	27	5700	0,002	0,097	0,0983
297	26	5430	0,003	0,126	0,0997
300	23	10340	0,033	0,423	(0,0864)
328	24	3630	0	0,057	0,0908

Mittel:  $x_1 - x_2 = 0,0961 \cdot 10^{-6}$

Die Ergebnisse der Beobachtungen sind in vorstehender Tabelle zusammengestellt. Dieselbe enthält in den ersten beiden Columnen den Druck  $h$  und die Temperatur  $t$  der untersuchten Gasfüllung. Der Druck wurde unmittelbar vor der Beobachtung aus der Manometerablesung und dem Barometerstande bestimmt, die Temperatur gleich der Zimmertemperatur gesetzt. Die dritte Columnne enthält die Feldstärke  $H_1$  am Orte des an Sauerstoff grenzenden Meniscus; die vierte die magnetische Verschiebung  $a_2$  bei beiderseitiger Luftfüllung, die fünfte die magnetische Verschiebung  $a$  bei einseitiger Sauerstofffüllung, die sechste Columnne endlich die

nach Formel (3b) berechnete und auf Atmosphärendruck reducirte Differenz der Susceptibilitäten des Sauerstoffes und der atmosphärischen Luft, wobei für die Reduction die Proportionalität der Susceptibilität mit dem Gasdrucke vorausgesetzt wurde.

Diese Beobachtungen bestätigen zunächst die Proportionalität des magnetischen Druckes mit dem Gasdrucke und mit dem Quadrate der Feldstärke; denn wenn auch die gefundenen Werthe von  $\alpha_1 - \alpha_2$  noch Abweichungen zeigen, so ist doch eine Abhängigkeit derselben von dem Gasdrucke  $h$  und der Feldstärke  $H_1$  nicht ersichtlich; die Abweichungen dürften vielmehr auf zufällige Beobachtungsfehler zurückzuführen sein. Die grössten Abweichungen vom Mittelwerth zeigen die erste und die vorletzte Beobachtung. Bei der ersten erklärt sich die grosse Abweichung hinreichend aus dem geringen Betrage der gemessenen Verschiebung, während bei der vorletzten Beobachtung jedenfalls eine Verunreinigung der Gase durch Vermischung vorlag, die sich durch eine rasche Verminderung des magnetischen Druckes bemerklich machte. Schliesst man diese beiden Beobachtungen aus, so wird der Mittelwerth  $\alpha_1 - \alpha_2 = 0,0963 \cdot 10^{-6}$ , also kaum merklich geändert; der mittlere Beobachtungsfehler beträgt dann  $3\frac{1}{2}$  Proc., der wahrscheinliche Fehler des Resultats etwa 1 Proc.

Selbstverständlich kann man dem Resultate diesen Grad der Genauigkeit erst dann wirklich beimessen, wenn man sicher ist, dass die Methode keine constanten Fehlerquellen enthält. Eine solche könnte bei den vorliegenden Beobachtungen noch immer in der Gasabsorption durch die Libellenflüssigkeit gesucht werden insofern, als durch dieselbe eine Verdünnung der Gasfüllung der Libelle und dadurch eine Verminderung der magnetischen Verschiebung bewirkt werden konnte. Indessen habe ich mich überzeugt, dass auch nach dieser Richtung hin die Gasabsorption keinen merklich Einfluss ausgeübt haben kann. Nach Versuchen, die von den Hrn. Freyberg und Blochmann im physikalischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt worden sind, absorbirte das von mir verwendete Petroleum im Maximum etwa  $\frac{1}{3}$  seines Volumens an Sauerstoff, und bedurfte es eines mehrtägigen ruhigen Stehens der Flüssigkeit unter Sauerstoff

oder eines mehrstündigen Durchleitens eines Sauerstoffstromes durch die Flüssigkeit, um diesen Sättigungsgrad herbeizuführen. Nun betrug das Volumen des Flüssigkeitsfadens meines Apparates etwa  $\frac{1}{30}$  der Gasfüllung derselben, sodass, selbst wenn man für Luft dasselbe Absorptionsverhältniss annimmt, wie für Sauerstoff, durch die Absorption die Dichte der Gasfüllung um höchstens 1 Proc. geändert werden könnte. Während der Dauer der Versuche war aber jedenfalls die Aenderung eine weit geringere. — Ich glaube deshalb; dass der wirkliche Fehler des gefundenen Resultates den aus den zufälligen Beobachtungsfehlern hervorgehenden Werth von 1 Proc. nicht erheblich übersteigen wird und dass damit die vorliegende Messung den genauesten neueren Messungen beizuzählen sein dürfte.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate dieser neueren Messungen, soweit mir dieselben bekannt sind, kurz zusammengestellt. Der Vollständigkeit halber habe ich auch den von Töpler und mir früher erhaltenen Werth mit beigefügt, obgleich ich diesem Werthe aus dem in der Einleitung genannten Grunde keine Zuverlässigkeit beimesse, ihn vielmehr für zu gross halte.

Beobachter	Quincke		Du Bois	Curie	Töpler u. Hennig 1888	Hennig 1891
Temperatur	16°		15°	20°	20°	25°
Druck	1—8 Atm.	40 Atm.	1 Am.	5—20 Atm.	1 Atm.	1—4 Atm.
$(x_1 - x_2) \cdot 10^6$ red. auf 1 Atm.	}	0,097	0,125	0,093	0,121 <sup>1)</sup>	0,131
						0,096

Unter Zugrundelegung des Curie'schen Gesetzes für die Abhängigkeit der Susceptibilität von der Temperatur kann man alle diese Werthe leicht auf dieselbe Temperatur beziehen. In der Nachbarschaft von 20° würde für jeden Grad Temperaturerhöhung sich die Susceptibilität um  $\frac{1}{150}$  ihres Betrages vermindern.

1) Diese Zahl ist berechnet unter Zugrundelegung des Werthes  $-0,79 \cdot 10^{-6}$  für die Susceptibilität des Wassers. Setzt man letztere nach Quincke gleich  $-0,764 \cdot 10^{-6}$ , so wird obige Zahl gleich 0,117.

## Anhang.

## Reduction auf das Vacuum.

Die Töpler'sche Drucklibelle lässt sich nur zur magnetischen Vergleichung von Gasen gleichen Druckes verwenden; die Susceptibilität eines Gases gegen das Vacuum lässt sich damit nicht bestimmen. Doch können wir unsere Beobachtungen sehr leicht auf das Vacuum reduciren, wenn wir die jedenfalls sehr nahe zutreffende Annahme machen, dass die Susceptibilität des Stickstoffs gleich Null sei; dann ist die der Luft gleich  $\frac{1}{4}$  des oben gefundenen Werthes  $\alpha_1 - \alpha_2$ , also  $\alpha_2 = 0,024 \cdot 10^{-6}$ ; daraus folgt aber

$$\alpha_1 = 0,120 \cdot 10^{-6}.$$

Zur experimentellen Bestimmung der Susceptibilität der Luft oder eines andern Gases gegen das Vacuum ist man auf Differentialbeobachtungen angewiesen, und scheint mir hierzu die Quincke'sche Methode des magnetischen Manometers die geeignetste zu sein. Ich möchte jedoch dieser Methode die folgende, etwas modificirte Form geben.

Die obere Seite eines flachen Röhrenviereckes (Fig. 6) ist schwach eingeknickt, sodass sie eine Drucklibelle bildet; die untere Seite ist mit Hahnansatz versehen, der durch einen übersponnenen Gummischlauch mit einem Gasometer in Verbindung steht; letzteres ist andererseits mit einem Quecksilbermanometer verbunden und kann unter beliebigen Druck gebracht werden. Die Libelle enthält einen längeren Petroleumfaden, dessen eines Ende in das Magnetfeld hineinragt; bei erregtem Felde befindet sich dieses Ende im Gesichtsfelde eines mit Ocularmikrometer versehenen Mikroskopes. Durch Zu- und Abfließen von Quecksilber im Manometerrohre kann man ohne die geringste Erschütterung der Libelle die Luftfüllung derselben beliebig verdichten oder verdünnen, und man beobachtet die hierdurch hervorgerufene Verschiebung des Flüssigkeitsfadens. Die der Druckzunahme um eine Atmosphäre entsprechende Verschiebung ergibt unter Anwendung der früheren Formeln die Susceptibilität der Luft.

Man kann auch ohne grosse Schwierigkeiten die Libelle und die Schlauchverbindung mit irgend einem andern im Gasometer enthaltenen Gase anfüllen, nachdem man vorher

den Luftinhalt der Libelle ausgepumpt hat. Dann scheint mir der Apparat besonders geeignet, die magnetischen Eigenschaften sehr schwach magnetischer Gase, die man gewöhnlich für unmagnetisch hält, wie z. B. des Stickstoffs zu untersuchen. Ist das Gas wirklich unmagnetisch, so darf sich bei beliebigen Druckänderungen der Stand der Flüssigkeit nicht ändern — es sei denn durch Aenderungen der Feldstärke oder andere Störungen, die man sofort erkennt, wenn man auf den ursprünglichen Gasdruck zurückgeht.

Leider nahm mir meine Uebersiedelung nach Riga die Gelegenheit, mit dem beschriebenen Apparate, den ich mir gleichfalls durch Hrn. Franz Müller in Bonn hatte anfertigen lassen, genauere Versuche anzustellen. Eine flüchtige Bestimmung der Susceptibilität der Luft ergab den Werth  $k_2 = 0,030 \cdot 10^{-6}$ .

Riga, Juli 1893.

8. *Ueber den Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes; von B. Galitzine.*

§ 1. Einleitung.

A. Die kritische Temperatur.

Die kritische Temperatur  $T_c$  eines Körpers kann den Grundanschauungen Andrew's gemäss als diejenige Temperatur defnirt werden, für welche die entsprechende Isothermen-curve einen Wendepunkt aufweist. Diese Temperatur stellt also die untere Grenze dar, wo eine Volumenverminderung des Stoffes unbedingt eine Druckzunahme erfordert.

Man kann die kritische Temperatur auch anders definiren und sie als diejenige Temperatur bezeichnen, bei welcher die Flüssigkeitsdichte  $\rho$ , welche dem Drucke des gesättigten Dampfes entspricht, gleich der Dampfdichte  $\delta$  des gesättigten Dampfes ist.

Beide Definitionen sind offenbar gleichwerthig. Sie bilden auch die Grundlage zweier Methoden, um die kritische Temperatur eines Körpers zu bestimmen, die beide mehrmals in Anwendung gekommen sind.

Eine ganz andere Definition der kritischen Temperatur beruht auf einer Erscheinung, welche zuerst von Cagniard de la Tour beobachtet worden ist: dass nämlich, wenn man eine gewisse Menge Flüssigkeit in einem zugeschmolzenen Röhrchen allmählich erwärmt, bei einer bestimmten Temperatur, die ich in der Folge immer durch  $t'_c$  bezeichnen werde, die Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf ganz verschwindet und der Rohrinhalt homogen erscheint. Kühlt man das Rohr langsam ab, so findet bei einer Temperatur, die ich durch  $t_c$  bezeichnen werde, eine eigenthümliche Nebelbildung im Rohre statt und der Meniscus erscheint plötzlich. Beide Temperaturen sollten nicht nur, wie man gewöhnlich stillschweigend annimmt, einander gleich sein, also  $t'_c = t_c$ , sondern zugleich auch die kritische Temperatur des Stoffes darstellen.

Es ist wohl in der That fast allgemein angenommen worden, dass  $t_c$  wirklich gleich  $T_c$  ist; denn nach der Methode von Cagniard de la Tour, welche auch den Namen der optischen Methode trägt, und besonders einfach und leicht ausführbar ist, ist eine ganze Anzahl von Bestimmungen der kritischen Temperatur verschiedener Körper (auch in allerneuester Zeit)<sup>1)</sup> ausgeführt worden.

Diese Behauptung ( $t_c = T_c$ ) wird jetzt von manchen Autoren bezweifelt.

So folgerte Pellat<sup>2)</sup> aus den wohlbekannten Versuchen von Cailletet und Colardeau<sup>3)</sup>, dass  $t_c < T_c$  ist. Ich habe, mich auf ganz andere Betrachtungen stützend, auf die Nothwendigkeit dieser Annahme ( $t_c < T_c$ ) ebenfalls hingewiesen.<sup>4)</sup> Die Versuchsergebnisse der französischen Gelehrten sucht jedoch Stoletow<sup>5)</sup> auf secundäre Einflüsse zurückzuführen; was indessen meine Betrachtungen anbelangt, so scheint er die principielle Richtigkeit derselben anzuerkennen, aber nach ihm müsste der Unterschied zwischen  $t_c$  und  $T_c$  sehr klein, also die optische Methode doch eine ganz brauchbare sein.

Um diese Frage zu entscheiden, sind in neuerer Zeit eine Anzahl Versuche gemacht worden. So fand Battelli<sup>6)</sup>, dass  $t_c$  wirklich  $< T_c$  ist. Für Aether war der Unterschied ( $T_c - t_c$ ) sogar grösser als  $3^\circ$ . Battelli fand ausserdem, dass die Temperatur, bei welcher der Meniscus verschwindet,  $t'_c$ , nicht gleich  $t_c$  ist, sogar  $t'_c$  höher liegt, als die kritische Temperatur.

Zambiasi<sup>7)</sup> findet im Gegensatz zu Battelli, dass  $t_c = t'_c$ , aber zugleich, dass  $t_c < T_c$  ist. Für Aether war der Unterschied ebenfalls  $3^\circ$ .

De Heen<sup>8)</sup> nimmt auch an, dass im allgemeinen  $t_c < T_c$

1) Man vgl. z. B. Zeitschr. für phys. Chem. 11. p. 577. 1893.

2) Pellat, Journ. de Phys. (3) 1. p. 225. 1892.

3) Cailletet u. Colardeau, Journ. de Phys. (2) 8. p. 389. 1889.

4) Galitzine, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 22. p. 265. 1890; Journ. der phys. Sect. der Freunde der Naturwissenschaften zu Moskau. 4. Nr. 2. p. 5. 1891; Journ. de Phys. (3) 1. p. 474. 1892.

5) Stoletow, Physik. Revue von Grätz. 2. 1892.

6) Battelli, Ann. de Chim. et de Phys. (6) 29. p. 400. 1893.

7) Zambiasi, Atti della R. Acc. dei Lincei. 1. p. 423. 1892; 2. p. 21. 1893; Journ. de Phys. (3) 2. p. 274 u. 275. 1893.

8) De Heen, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (3) 24. p. 96. 1892.



ist, er betrachtet aber  $T_c$  als die obere Grenze von  $t_c$ , indem  $t_c$  nach ihm mit der Menge Substanz im Versuchsrohr variiren sollte.

Aus diesen neueren Thatsachen würde man, im Gegensatz zu Stoletow, wohl den Schluss ziehen müssen, dass  $t_c$  wirklich kleiner und zwar auch bedeutend kleiner als  $T_c$  sein kann. Ob  $t'_c = t_c$  ist, mag einstweilen dahingestellt bleiben; ich komme auf beide Fragen in § 3 noch zurück.

Die kritische Temperatur  $T_c$  müsste der Definition derselben zufolge für denselben Körper eine constante Grösse sein. Es fragt sich nun; Ist  $t_c$ , resp.  $t'_c$  eine constante Grösse oder hängen diese Temperaturen etwa von der Menge Substanz im Versuchsrohre ab?

Wir wollen das Flüssigkeitsvolumen durch  $v'$ , das ganze Volumen des Versuchsrohres durch  $v$  und das Verhältniss  $v'/v$  für niedrige Temperaturen durch  $\alpha$  bezeichnen.

Schon Ramsay<sup>1)</sup>, dessen Arbeiten über den kritischen Zustand leider wenig bekannt zu sein scheinen, hat gefunden, dass  $t_c$  mit steigendem  $\alpha$  sinkt, doch schreibt er schliesslich diese Thatsache secundären Umständen zu. Hannay<sup>2)</sup>, welcher ebenfalls wenig citirt wird, fand für eine Anzahl Flüssigkeiten, wie Alkohol,  $\text{CO}_2$  etc.  $t_c$  unabhängig von  $\alpha$ , für andere dagegen war  $t_c$  mit  $\alpha$  variabel, indessen schreibt er diese Aenderungen fremden Beimischungen oder Zersetzungen der Flüssigkeit selber zu.

In neuerer Zeit haben Battelli, Zambiasi und de Heen dieselbe Frage aufgenommen.

Battelli<sup>3)</sup> untersuchte Aether und Alkohol und fand in beiden Fällen, dass mit steigendem  $\alpha$   $t_c$  sinkt.

So z. B. für Aether:

Röhre	$(\alpha = v'/v)_{t=t_c}$	$t_c$ <sup>4)</sup>
I	0,33	193,60° C.
II	0,38	193,44° "
III	0,39	193,17° "
IV	0,41	193,02° "

1) Ramsay, Proc. Roy. Soc. **30**. p. 323. 1880; **31**. p. 194. 1880.

2) Hannay, Proc. Roy. Soc. **30**. p. 484. 1880.

3) l. c.

4) Die Schwankungen in den einzelnen Werthen von  $t_c$  bei verschiedenen Bestimmungen reichen bis zu 0,3° C.

Die Beobachtungen Zambiasi's<sup>1)</sup> haben ihn zu demselben Resultat geführt. Nach ihm würde also  $t_c$ , das zugleich  $= t'_c$  wäre, mit steigendem  $\alpha$  sinken, was in Uebereinstimmung mit einer Beobachtung von Amagat<sup>2)</sup> bei  $\text{CO}_2$  steht.

Im Gegensatz zu dem vorigen hat de Heen<sup>3)</sup> gefunden, dass  $t'_c$  mit steigendem  $\alpha$  wächst. Die Unterschiede können 1—2° betragen.

Um die Frage nach der Veränderlichkeit von  $t_c$ , resp.  $t'_c$  zu entscheiden, habe ich selbst Versuche angestellt, welche in § 3 mitgetheilt werden sollen.

#### B. Die Theorie des kritischen Zustandes.

Es ist nicht meine Absicht, die historische Entwicklung der Lehre von dem kritischen Zustande darzulegen; eine solche sehr verdienstvolle und umfassende Zusammenstellung der wichtigsten Untersuchungen auf diesem Gebiete, die zugleich eine allerdings nicht ganz einwurfsfreie Kritik derselben gibt, hat Oberlehrer Gerber, leider an wenig zugänglichem Orte, neulich veröffentlicht.<sup>4)</sup>

Stellt man sich auf den Boden der Andrews'schen Auffassungen, so kann, wie Andrews es selbst ausdrücklich hervorgehoben hat, die Materie bei Temperaturen, welche höher als die kritische sind, nur in einem *einzig*en Zustande vorkommen. Also ist die Temperatur und der Druck gegeben, so ist die Dichte des Stoffes vollständig und eindeutig bestimmt.

Diese Auffassungsweise hat früher eine fast allgemeine Anerkennung gefunden; jedoch erhoben sich nach und nach Einwände gegen dieselbe, und die neuesten Versuche auf diesem Gebiete scheinen jedenfalls die Richtigkeit der früheren Auffassung in Zweifel gesetzt zu haben.

Der Urheber dieser Einwände war Ramsay<sup>5)</sup>, welcher durch sehr sinnreiche Versuche zu zeigen geglaubt hat, dass der flüssige Zustand noch bei Temperaturen, welche höher

1) l. c.

2) Amagat, Journ. de Phys. (3) 1. p. 288. 1892.

3) l. c.

4) Gerber, Die kritische Temperatur. Programm des städtischen Realprogymnasiums zu Stargard in Pommern. 1893.

5) Ramsay, Proc. Roy. Soc. 30. p. 323. 1880; 31. p. 194. 1880.

als  $T_c$  sind, fortbestehen kann. Die Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf ist allerdings nicht vorhanden, aber die Molecularbeschaffenheit beider ist trotzdem ganz verschieden, insofern das, was Ramsay als Flüssigkeit bezeichnet, aus viel complicirter zusammengesetzten Molecülcomplexen bestehen soll, als der eigentliche Dampf.

Andere Einwände gegen die Andrews'sche Theorie, welche von Jamin<sup>1)</sup> und Wroblewski<sup>2)</sup> herrühren, sind freilich ungerechtfertigt, wie es Stoletow<sup>3)</sup> neulich auseinander-gesetzt hat.

Aus den neueren Versuchen von Cailletet und Colardeau<sup>4)</sup>, welche ebenfalls gegen die Andrews'sche Auffassung auftraten, könnte man, wie es mir jetzt scheint, einstweilen nur den Schluss ziehen können, dass  $t_c < T_c$  ist.

Dagegen hat Battelli<sup>5)</sup> in jüngster Zeit sehr interessante Beobachtungen, die theilweise den Ramsay'schen ähnlich sind, veröffentlicht, aus welchen er den wichtigen Schluss zieht, dass bei der kritischen Temperatur die eigentliche Verdampfung nicht aufhört; obgleich die Cohäsion zwischen den Flüssigkeitstheilchen schon so sehr abgenommen hat, dass dieselben keine zusammenhängende Masse mehr bilden können, sondern sich in dem gegenüberliegenden Dampftraume mehr und mehr ausbreiten müssen. Diese Verdampfung oberhalb der kritischen Temperatur ist als eine Auflösung, als eine Dissociation von grösseren Molecülcomplexen in kleinere aufzufassen. Man kann diesen Vorgang, um den Ausdruck de Heen's zu gebrauchen<sup>6)</sup>, als eine „innere Verdampfung“ bezeichnen.

Diese Annahme über die verschiedene moleculare Beschaffenheit eines Körpers im flüssigen und gasförmigen Zustande scheint, wie Battelli bemerkt, mit den neueren That-sachen der modernen Chemie, sowie auch mit den von ihm untersuchten thermischen Eigenschaften der Dämpfe in Ueber-einstimmung zu stehen.

1) Jamin, Journ. de Phys. (2) p. 389 u. 393. 1883.

2) Wroblewski, Wied. Ann. 29. p. 428. 1886.

3) Stoletow, Phys. Revue von Grätz. 2. 1892.

4) l. c.

5) l. c.

6) De Heen, Bull. de l'Ac. roy. de Belgique (3) 24. p. 282. 1892.

Dieser Theorie der Umwandlung von Flüssigkeitsmoleculen in Gasmoleculé, deren Grundlage schon von Ramsay gegeben wurde, schliesst sich de Heen<sup>1)</sup> ebenfalls vollkommen an. Wenn die Sache sich so verhält, so kann ein gesättigter Dampf, der in Berührung mit der ihm entsprechenden Flüssigkeit steht, eine Anzahl Flüssigkeitsmoleculé (*molécules liquidogéniques*) enthalten und seine Dichte muss, je nach der Anzahl derselben, eine veränderliche Grösse sein. In der That hat de Heen gefunden, dass die Dichte des gesättigten Dampfes desto grösser wird, je mehr Substanz im Versuchsrohr enthalten ist und diese Veränderlichkeit der Dampfdichte kommt (für Aether) nicht nur in der Nähe des kritischen Punktes, sondern sogar noch mehr als 40° davon entfernt zum Vorschein.

Gegen die Berechnungsweise de Heen's muss ich jedoch Einwand erheben. De Heen nimmt bei der Berechnung der Dampfdichte  $\delta$  aus seinen Messungen an, dass die Flüssigkeitsdichte  $\rho$  (unter dem Drucke des gesättigten Dampfes) für eine bestimmte Temperatur eine constante Grösse und also durch die Temperatur allein vollkommen bestimmt ist. Wenn er aber annimmt, dass Flüssigkeitsmoleculé in dem Dampfe gelöst sind, also zwischen den gasförmigen Moleculen (*molécules gazogéniques*) schweben, und die Veränderlichkeit der Dampfdichte verursachen, so sehe ich freilich nicht ein, warum er das umgekehrte nicht ebenfalls annimmt, dass nämlich gasförmige Moleculé in der Flüssigkeit vorkommen und je nach ihrer Anzahl die Flüssigkeitsdichte beeinflussen können.

Wir werden in der That in § 4 sehen, dass die Dichte einer Flüssigkeit unter dem Drucke des gesättigten Dampfes bei genau derselben Temperatur ebenfalls eine veränderliche Grösse ist; also bei der Berechnung von  $\delta$  muss man die Veränderlichkeit beider Grössen  $\rho$  und  $\delta$  in Betracht ziehen.

Die sehr beachtenswerthen Thatsachen de Heen's bleiben jedoch bestehen; sie weisen auf ganz eigenthümliche und sonderbare Anomalien hin.

Es mag hier nicht unerwähnt bleiben, dass Grimaldi<sup>2)</sup>

1) De Heen, Bull. de l'Ac. roy. de Belgique (3) 24. p. 267. 1892.

2) Grimaldi, Rend. Acc. di Roma (5) 1. p. 79. 1892; Beibl. 16. p. 347. 1892.

aus dem Isothermennetz für  $\text{CO}_2$  von Amagat den Schluss gezogen hat, dass das Gesetz der Unabhängigkeit der Maximalspannung der gesättigten Dämpfe vom Volumen (resp. Masse) scheinbar nicht mehr in der Nähe des kritischen Punktes gilt.

Diese neue Thatsachen, welche in der Nähe von  $T_c$  zum Vorschein kommen und ganz eigenthümliche moleculare Vorgänge vermuthen lassen, stehen mit unseren gewöhnlichen Anschauungen, mit der gewöhnlichen allgemein angenommenen Theorie des gasförmigen und flüssigen Zustandes jedenfalls in Widerspruch.

Um die verschiedenen Vorgänge in der Nähe des kritischen Punktes weiter zu verfolgen, habe ich selber Beobachtungen angestellt, von welchen ich jetzt schon einen Auszug veröffentlichen möchte, indem ich verschiedene Einzelheiten für eine ausführlichere Mittheilung vorbehalte.

Bevor ich jedoch zu der Beschreibung meiner Versuche übergehe, möchte ich an dieser Stelle Hrn. Prof. F. Kohlrausch, welcher in so liebenswürdiger Weise die Hilfsmittel seines Instituts mir zur Verfügung gestellt hat, meinen allerbesten Dank aussprechen.

## § 2. Die Versuchsanordnung.

Die von mir ausgeführten Versuche haben sich hauptsächlich auf die drei folgenden Fragen bezogen:

1) In welcher Weise erfolgt bei sehr langsamem Erwärmen oder Abkühlen das Verschwinden, resp. Erscheinen des Meniscus; sind die diesen Erscheinungen entsprechenden Temperaturen  $t'_c$  und  $t_c$  einander gleich? hängen dieselben von der Menge Substanz im Versuchsrohre ab oder nicht?

2) Sind die Dichten einer Flüssigkeit und des ihr entsprechenden gesättigten Dampfes bei gegebener Temperatur in der Nähe des kritischen Punktes vollkommen bestimmte Grössen oder sind sie als variabel zu betrachten?

3) Kann oberhalb der kritischen Temperatur ein Körper nur in einem einzigen Zustande vorkommen, wie es die übliche Theorie verlangt, oder kann er bei derselben Temperatur und demselben Druck zwei verschiedene Dichtigkeiten besitzen?

Um alle diese Fragen beantworten zu können, kommt es wesentlich darauf an, einen Raum von überall constanter

Temperatur herstellen zu können, die man nach Belieben und äusserst langsam variiren lassen, und wenn nöthig, auch stundenlang constant halten kann.

Da ich als Versuchsflüssigkeit Aethyläther wählte<sup>1)</sup>, welcher nach Ramsay als eine besonders stabile Flüssigkeit zu bezeichnen ist, so handelte es sich darum, einen Thermostat für sehr hohe Temperaturen (190—210°) zu construiren.

Luftbäder, wenn auch aus drei oder vier Kasten bestehend, waren jedenfalls auszuschliessen. Nach einigen Bemühungen bin ich zur folgenden Versuchsanordnung gekommen, bei welcher ich wirklich eine vorzügliche Temperaturconstanz bekommen habe.

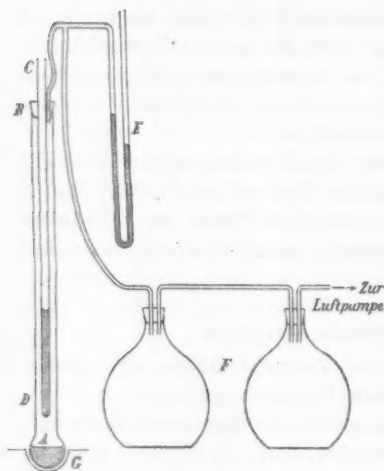


Fig. 1.

Am unteren Ende eines 90 cm langen und ungefähr 5 cm weiten Rohres *AB* (vgl. Fig. 1) wurde eine grosse Kugel ausgeblasen, welche zum Theil mit krytallisirtem Naphtalin gefüllt war. In dieses weite Rohr wurde ein engeres, unten zugeschmolzenes Rohr *CD* mit Hülfe eines Gummistopfens eingesetzt und dieser mit Mendelejeff-Kitt luftdicht gemacht. Dieses Rohr *CD* enthält in seinem unteren Theile Glycerin, welches vorher durch Erwärmen auf ungefähr 250—260° möglichst wasserfrei gemacht war. Der zwischen beiden Röhren befindliche Raum wurde mittels Kautschukschläuchen und Glasansatzstücken in Verbindung mit einem offenen Manometer *E* und zwei grossen Flaschen *F*, von je 25 l Inhalt, gesetzt, die ihrerseits mit einer Luftpumpe verbunden waren.

Durch Auspumpen, resp. Zuführen von Luft konnte man

1) Von Kahlbaum in Berlin bezogen (über Natrium destillirt).

das Naphtalin unter verschiedenen Drucken (kleiner als der atmosphärische) sieden lassen.<sup>1)</sup> In den von Glycerin eingenommenen Raum, welcher durch den aufsteigenden Naphtalindampf von allen Seiten gleichmässig erwärmt war, wurden die Versuchsröhren und Thermometer mittels eines langen, engen Glasrohres, welches unten einen kleinen Drahtrahmen zum Befestigen der Röhre trug, hineingebracht (vgl. Fig. 2). Auf dem engen Glasrohr selbst waren mehrere in das innere Rohr *CD* hineinpassende Korke befestigt, um die Circulation der Luft in *CD* zu verhindern. Das weite Rohr diente selbst als Kühler, nur musste, um eine wirklich constante Temperatur zu bekommen, die Condensation des Naphtalindampfes viel höher, als an der freien Oberfläche des Glycerins stattfinden. Das weite Rohr war noch mit einer Asbesthülle umgeben, in welcher für die Beobachtung zwei gegenüberliegende Fenster ausgeschnitten waren.

In dem vom Glycerin eingenommenen Raume habe ich eine ausserordentlich gute Temperaturconstanz erhalten, wie ich das mehrmals controllirt habe. Ich konnte das Thermometer um eine Strecke von 10 bis 15 cm auf- und abschieben oder von einer Seite des Rohres auf die andere bringen und doch, wenn der Gleichgewichtszustand hergestellt war, keinen Temperaturunterschied wahrnehmen, obwohl meine Thermometer in  $\frac{1}{5}$  Grad getheilt waren. Ausserdem konnte ich mit diesem Apparate die Temperatur stundenlang constant halten, ohne dass  $0,1^{\circ}$  C. Aenderung eintrat. Wenn ich dagegen die Temperatur langsam steigen oder sinken lassen oder die beliebig (innerhalb gewisser Grenzen) vorgeschriebene Temperatur herstellen wollte, so war das besonders einfach zu bewerkstelligen. Mit diesem Apparate, welcher sehr leicht herstellbar ist, kommt man bequem und rasch zum Ziele.<sup>2)</sup>

Das von mir benutzte Thermometer war ein kurzes, in  $\frac{1}{5}^{\circ}$  C. getheiltes, von Fr. Müller (D. Geissler's Nachf.) in



Fig. 2.

1) Die Glaskugel wurde in ihrem unteren Theile von einem Drahtnetz *G* umgeben.

2) Ich muss hier bemerken, dass, wenn man, statt Glycerin, einfach Luft im inneren Rohre lassen würde, eine gute Temperaturconstanz nicht erreicht werden könnte.



Bonn angefertigtes, welches während der Beobachtungen sich seiner ganzen Länge nach auf hoher Temperatur befand. Es war für den herausragenden Faden also keine Correction nöthig. Das benutzte Thermometer war mit einem anderen Thermometer verglichen, welches von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg geprüft wurde.

Um das Verschwinden, resp. Erscheinen des Meniscus zu beobachten und die Veränderlichkeit von  $\rho$  und  $\delta$  zu untersuchen, habe ich acht verschiedene nicht sehr starkwandige Röhren (Wandstärke ungefähr 0,8 bis 1 mm) von ungefähr 8—10 cm Länge und von  $1\frac{1}{2}$ —3 mm lichter Weite, die mit verschiedenen Mengen Aether gefüllt waren, benutzt.

Die luftfreie Füllung dieser Röhre habe ich im Allgemeinen in folgender Weise bewerkstelligt.

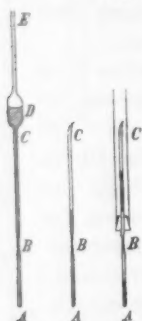


Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

Der benutzte Aether war zunächst in dem Vacuum eines Barometerrohres ziemlich luftfrei gemacht<sup>1)</sup>, alsdann in dem erweiterten Theile (*D*) des Rohres *AE* (Fig. 3) noch gekocht und dann durch mehrmaliges Erwärmen, Auskochen, Zurückfließenlassen etc. das Rohr *AC* mit möglichst luftfreier Flüssigkeit gefüllt. Als dann wurde eine gewisse Menge Aether abgedampft und das Rohr *BC* in eine Spitze ausgezogen (vgl. Fig. 4). Nachher wurde der Aether in *BC* zum Sieden gebracht, um die Luft aus dem oberen Theile von *BC* wegzuschaffen und dann die Spitze in üblicher Weise zugeschmolzen. Als dann habe ich das Rohr *BC* mit schmelzendem Eis umgeben und mittels eines Bunsenbrenners soviel Flüssigkeit als nöthig war aus dem Rohre *AB* entfernt (vgl. Fig. 5).

Auf diese Weise wurden die in dem oberen Theile von *BC* etwa vorhandenen Spuren von Luft von der Versuchsflüssigkeit durch eine Aethersäule getrennt. Die letzte Operation bestand darin, dass man den unteren Theil von *AB* ebenfalls in Eis einsetzte und, bei fortwährendem Erwärmen der dünnen Stelle,

1) Vgl. Galitzine, Ueber das Dalton'sche Gesetz. p. 88. Straßburg (Heitz & Mündel). 1890.

um ein Nachfliessen von Aether zu verhindern, die Capillare *B* mittels einer Stichflamme zuschmolz.

Die Angaben des Thermometers wurden immer mittels eines Fernrohrs abgelesen, die Stelle des Meniscus im Rohr mit Hilfe eines Kathetometers bestimmt.

### § 3. Verschwinden und Erscheinen des Meniscus.

Um das Verschwinden und Erscheinen der Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf näher verfolgen zu können, habe ich acht verschiedene Röhrchen untersucht. Diese Röhrchen enthielten verschiedene Aethermengen. Das Verhältniss  $\alpha$  des Flüssigkeitsvolumens  $v'$  zum Gesamtvolumen  $v$  für Zimmertemperatur variierte dabei zwischen 0,28 und 0,48. Diese beiden Zahlen liegen schon ausserhalb der Grenzen, für welche man bei normalen Verhältnissen die Meniscusbildung noch wahrnehmen kann.

Ich werde an dieser Stelle in verschiedene Einzelheiten, wie bei sehr langsamem und gleichmässigem Erwärmen, resp. Abkühlen der Meniscus verschwand und wieder zum Vorschein kam, was in verschiedenen Röhren und auch in demselben Rohre nicht immer in der gleichen Weise stattfand, nicht eingehen, sondern mich nur mit der Angabe der Hauptresultate meiner Untersuchungen begnügen.

Wenn man ein solches Rohr allmählich erwärmt, so wird der Meniscus immer mehr und mehr undeutlich, er löst sich alsdann auf; wenn man aber von unten blickt, kann man allerdings noch eine Trennungsfläche sehen. Als Temperatur des Verschwindens  $t_c'$  bezeichne ich diejenige Temperatur, bei welcher die letzten Spuren einer solchen Trennungsfläche, die letzten Merkmale von einer Inhomogenität, verschwinden.

Als  $t_c$  bezeichne ich diejenige Temperatur, bei welcher der Meniscus *wirklich* zum Vorschein kommt, was, wie man bis jetzt angenommen hat, eine fast plötzliche Erscheinung und gewöhnlich von einer eigenthümlichen Nebelbildung begleitet ist.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei ich die weite Röhre von den engen getrennt habe, was mir zweckmässig erschien.

Nummer des Versuchsrohrs	Weite Röhre				Enge Röhre		
	VI	V	II	IV	VIII	IX	VII
$\alpha = \frac{\varphi'}{\varphi}$	0,28	0,31	0,37	0,39	0,41	0,34	0,41
$t_c'$	—	194,0—194,1	193,8—194,1	193,8—194,1	194,0	194,0	194,2
$t_c$	—	193,16	193,17	193,16	193,36	193,45	193,48

Diese Bestimmungen sind mit aller Sorgfalt ausgeführt und die einzelnen Werthe von  $t_c$  stimmen recht gut überein. So z. B.

Rohr VII	Rohr VIII
$t_c$	$t_c$
193,45	193,33
193,45	193,34
193,53	193,36
193,50	193,40
Mittel 193,48	Mittel 193,36

Jedesmal, bevor ich zu der Beobachtung des Meniscusauftretens überging, habe ich das entsprechende Rohr auf ungefähr 200° erwärmt und ungefähr 10—20 Minuten auf dieser Temperatur gehalten.

Es ergab sich folgendes:

1. Die Temperatur des Verschwindens  $t_c'$  ist wohl unabhängig von der Menge Substanz im Versuchsrohr.  $t_c'$  liegt zwischen 193,8 und 194,2 im Gegensatz zu Battelli, welcher höhere und sehr schwankende Werthe gefunden hat (196,7—198,7°).

2. Die Temperatur, bei welcher der Meniscus wirklich erscheint ( $t_c = 193,2—193,5$ ) liegt tiefer als die Temperatur, bei welcher die letzten Spuren einer Trennungsfläche verschwinden.

Also

$$t_c < t_c'.$$

3. Bei sehr langsamem und gleichmäßigem Abkühlen ist das Auftreten des Meniscus keine plötzliche Erscheinung. Man kann sogar zuweilen ganz gut verfolgen, wie der Meniscus sich allmählich vorbereitet.

4. Eine Nebelbildung durch das ganze Rohr ist keine nothwendige Bedingung der Erscheinung. Ich glaube sogar,

dass manchmal eine solche Nebelbildung als das Zeichen einer ungleichmässigen Temperaturvertheilung zu betrachten ist.

5. Obgleich der Meniscus bei Temperaturen, welche bedeutend niedriger als  $t_c'$  sein können, erscheint, so stimmt doch die Temperatur, bei welcher man beim Abkühlen die ersten Merkmale von Unhomogenitäten (eigenthümliche Färbung des Rohres etc.) bemerkt, mit  $t_c'$  überein. Von einer Nebelbildung ist alsdann noch keine Rede.

6. Aus diesen Thatsachen ist jedenfalls zu schliessen, dass  $t_c$  auch bedeutend kleiner als die kritische Temperatur  $T_c$  sein kann.

Also

$$t_c < T_c.$$

Wie nahe  $t_c'$  der kritischen Temperatur kommt, ist durch diese Beobachtungen nicht entschieden.

7. Es folgt, dass die optische Methode in ihrer gewöhnlichen Anwendung (Beobachtung der Nebelbildung und des Meniscuserscheinens) zu unrichtigen Werthen der kritischen Temperatur führen muss.

8. Aus den in der Tabelle mitgetheilten Zahlen lässt sich ein Sinken von  $t_c$  mit steigendem  $\alpha$  nicht erkennen, was in Widerspruch mit Battelli und Zambiasi steht.

9. Eine kleine Steigerung von  $t_c$  mit  $\alpha$  lassen die Zahlen vermuthen (wie bei de Heen). Indessen, wenn man beachtet, dass die Grenze der Temperaturfehler bei diesen Beobachtungen<sup>1)</sup> 0,1° C. sein kann, so glaube ich doch, dass man auf die Unabhängigkeit von  $t_c$  von der Substanzmenge schliessen darf.

10. In engen Rohren scheint jedoch  $t_c$  ein wenig höher zu sein; doch glaube ich diesen Unterschied nicht einzig und allein dadurch erklären zu können, dass etwa in engen Röhren weniger Substanz enthalten ist, als in weiteren und infolgedessen also der Temperatúrausgleich rascher stattfinden sollte. Ich habe nämlich durch besondere Versuche gefunden, dass eine Veränderung der Abkühlungsgeschwindigkeit, wenn die letzte noch klein bleibt, nur einen sehr kleinen Einfluss auf

1) Nur bei diesen, weil wir hier eine fortwährende, wenn auch äusserst langsame Temperaturänderung haben.

die Temperatur des Meniscuserscheinens hat, was mit der vorigen Behauptung jedenfalls in Widerspruch stehen würde.<sup>1)</sup>

Um die Erscheinung des Verschwindens und Eintretens beobachten zu können, muss die Menge Aether im Versuchrohr innerhalb gewisser Grenzen liegen. Ist  $\alpha$  zu klein, so wird die ganze Flüssigkeit sich in Dampf umwandeln, ehe  $t_c$  erreicht ist; ist  $\alpha$  zu gross, so füllt sich dagegen das ganze Rohr mit Flüssigkeit. Meine Beobachtungen ergaben für diese Grenzen ( $\alpha$ ) die folgenden Zahlen:

Untere Grenze	Obere Grenze
$\alpha = 0,28-0,31$	$\alpha = 0,41-0,48.$

Die Beobachtungen Zambiasi's geben:

Untere Grenze	Obere Grenze
$\alpha = 0,26-0,29$	$\alpha = 0,47-0,48.$

Durch Zusammenstellung beider Versuchsergebnisse kann man folgende Grenzen feststellen:

Untere Grenze	Obere Grenze
0,28—0,29	0,47—0,48.

Zum Schlusse muss ich noch die folgenden zwei That-sachen hinzufügen, deren Deutung erst im nächsten Paragraph folgen wird.

I. Mit dem Rohr VI ( $\alpha = 0,28$  untere Grenze) habe ich die folgende eigenthümliche Erscheinung wahrgenommen. Wenn das Rohr nur *einmal* auf  $200^\circ$  erwärmt wurde, so konnte ich beim Abkühlen die Flüssigkeitsbildung, wie in den anderen Rohren, ganz gut beobachten. Jedoch nach einer zweiten, dritten etc. Erwärmung trat bei Abkühlung der Meniscus *nicht* mehr zum Vorschein, und es bedarf einer weiteren Temperaturerniedrigung, um die ersten Spuren Flüssigkeit am unteren Ende des Rohres zu erkennen.

II. Die Stelle, wo der Meniscus erscheint, ändert sich mit dem jedesmaligen Erwärmen auf  $200^\circ$ . Wenn  $\alpha$  klein ist (0,31; 0,34), so erscheint der Meniscus jedesmal tiefer, als das vorige mal; ist dagegen  $\alpha$  gross (0,41), so erscheint die Trennungsfläche immer höher.

1) Näheres über den Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeit und eines Zusatzes von Luft auf  $t_c$  behalte ich mir für eine andere Mittheilung vor.

§ 4. Ueber die Flüssigkeits- und Dampfdichte in der Nähe des kritischen Punktes.

Mein ursprünglicher Gedanke war die sinnreiche Methode Amagat's<sup>1)</sup> zur Bestimmung der Dichtigkeit  $\rho$  einer Flüssigkeit und derjenigen ihres gesättigten Dampfes  $\delta$  zu benutzen, um Aufschluss über die wirkliche kritische Temperatur (also wo  $\rho = \delta$  ist) zu gewinnen und zugleich die Aenderung dieser Grössen in der unmittelbaren Nähe von  $T_c$  mit Hülfe meines Thermostaten zu verfolgen. Die Amagat'sche Methode wollte ich jedoch insofern abändern, dass ich, statt ein einziges Rohr zu nehmen, dessen Volumen beliebig verkleinert oder vergrößert werden konnte, was auch nicht unerhebliche praktische Schwierigkeiten darbietet, einfach mehrere kleine Röhrrchen von ungefähr derselben Grösse nehmen wollte, die mit verschiedenen Mengen Aether gefüllt sein sollen. Es kommt dies offenbar auf dasselbe hinaus.

Bei der Ausführung der Versuche bin ich jedoch auf grosse Schwierigkeiten und auf besondere eigenthümliche Anomalien gestossen, die mir Anlass zu ganz neuen Untersuchungen gegeben haben.

Es hat sich in der That herausgestellt, dass die Stelle des Meniscus im Versuchsrohr auch bei genau derselben Temperatur keineswegs constant war; diese Stelle änderte sich mit der Zeit, und ausserdem war es von grosser Bedeutung, wie die Substanz auf diese Temperatur gebracht war, ob sie etwa allmählich so weit erwärmt, oder zuerst ein oder mehrere Male über die kritische Temperatur bis auf 199—200° gebracht und dann bis auf die gewünschte Temperatur abgekühlt wurde.

Um diese eigenthümlichen Vorgänge verfolgen zu können, habe ich dieselben acht Röhrrchen, welche zur Bestimmung von  $t_c$  und  $t'_c$  gedient haben, auch auf die Veränderlichkeit des Flüssigkeitsniveaus unter verschiedenen Umständen untersucht. Aus dem erhaltenen ziemlich umfangreichen Beobachtungsmaterial werde ich einstweilen nur einen Auszug geben.

Ich habe hauptsächlich die Vorgänge bei zwei um 2,4° voneinander entfernten Temperaturen verfolgt, nämlich für:

$$t_1 = 192,4 \quad \text{und} \quad t_2 = 190,0.$$

1) Amagat, Journ. de Phys. (3) 1. p. 288. 1892.

Die entsprechenden Flüssigkeitsvolumina seien durch  
 $v_1'$  und  $v_2'$   
 oder durch  
 $(v_1')$  und  $(v_2')$   
 bezeichnet.

Die ersten zwei Zahlen sollen sich auf den Fall beziehen, wo die Substanz zuvor auf 199—200° 10—20 Minuten lang ein- oder mehrere mal gehalten und dann auf  $t_1$  oder  $t_2$  abgekühlt wurde; die in Klammern gesetzten Zahlen gehören dagegen zu dem Falle, wo die Substanz allmählich auf die entsprechende Temperatur erwärmt wurde.

Mit jedem Male, dass man die Substanz auf 199—200° erwärmt und dann abkühlt, bekommt man im Allgemeinen ein anderes Flüssigkeitsvolumen, die Aenderungen werden jedoch immer kleiner, bis man schliesslich zu fast constanten Werthen gelangt und ein neues Erwärmen fast keinen Einfluss mehr zu haben scheint. Die in zweiter und dritter Zeile der nächsten Tabelle stehenden Zahlen  $[\Delta v_1']$  und  $[\Delta v_2']$  ergeben die maximale beobachtete Volumenänderung der Flüssigkeit bei mehrmaligem Erwärmen über die kritische Temperatur hinaus.

Wenn man die Röhre von unten auf die gewünschte Temperatur bringt und dann eine Zeit lang auf ihr hält (ein bis zwei Stunden), so zeigt sich ebenfalls eine fortwährende Volumenänderung mit der Zeit, die jedoch immer kleiner wird. Die Zahlen der vierten und fünften Zeilen stellen eben diese maximale Volumenänderung  $[\Delta(v_1')]$  und  $[\Delta(v_2')]$  während der Beobachtungszeit dar.

In der folgenden Tabelle bedeutet noch:  $v_1' - v_2'$  die Differenz der schon nach einigen Erwärmungen über  $T_c$  hinaus fast constant gewordenen Volumina der Flüssigkeit bei den Temperaturen  $t_1$  und  $t_2$ .

$(v_1') - (v_2')$  ist die Differenz derselben beiden Volumina, jedoch für den Fall, dass man den Körper auf die entsprechende Temperatur erwärmte und dieselbe längere Zeit constant erhielt, und zwar die Differenz der letzten Werthe, welche man nach längerem Erwärmen erhält.

$v_1 - (v_1')$  und  $v_2 - (v_2')$  sind die beiden Temperaturen entsprechenden Volumendifferenzen, welche beim Abkühlen und Erwärmen erhalten worden sind. Dabei beziehen sich einige



Nummer der Röhre Nr. der Zeilen	Weite Röhre					Enge Röhre				
	VI	V	II	IV	VIII	IX	VII	X		
1	$\alpha = \left(\frac{v'}{v}\right)^{(1)}$	0,28	—	0,31	—	0,37	—	0,39	—	0,41
2	$[A v_1]$	3,6	—0,114	3,6	—0,015 <sup>3)</sup>	—0,015 <sup>3)</sup>	2,7	—0,003 <sup>3)</sup>	—	2,7
3	$[A v_2]$	2,3	—0,026	2,3	+0,005 <sup>4)</sup>	+0,005 <sup>4)</sup>	1,9	0 <sup>5)</sup>	—	0
4	$[A (v_1)']$	—0,029	1,0	—0,045	1,0	—0,011	1,2	—0,003	—	1,8
5	$[A (v_2)']$	—0,015	1,7	—0,028	1,7	—0,020	1,6	—0,010	—	1,5
6	$v_1' - v_2'$	—	—0,103	—0,103	+0,009	+0,009	—	+0,052	—	+0,071
7	$(v_1') - (v_2')$	—0,114	—	—0,047	+0,011	+0,011	—	+0,050	—	+0,053
8	$[v_1' - (v_2')]_A$	—0,026	—	—0,016	—0,008	—0,008	—	+0,007	—	—
9	$[v_1' - (v_2')]_E$	~	—	—0,079	+0,002 <sup>7)</sup>	+0,002 <sup>7)</sup>	—	—	—	0
10	$[v_1' - (v_2')]_M$	~	—	—0,130	—0,023	—0,023	—	+0,010	—	+0,018
11	$[v_2' - (v_1')]_A$	—0,032	—	—0,028	—	—0,008	—	—0,005	—	—0,015
12	$[v_2' - (v_1')]_E$	—0,014	—	—0,023	—	+0,004	—	+0,007	—	—0,003
13	$[v_2' - (v_1')]_M$	—0,033	—	—0,051	—	—0,021	—	+0,007	—	+0,006

1) Dieses Verhältniss gilt für Zimmertemperatur. 2) Flüssigkeit zuerst sichtbar, dann wird  $v' = 0$ . 3)  $v'$  nimmt zuerst ab, dann zu. 4)  $v'$  nimmt zuerst ab, dann zu. 5)  $v'$  nimmt zuerst ab, dann zu. 6) „0“ heisst constant innerhalb der Fehlergrenzen (ungefähr 0,002). 7) Fehlergrenze. 8)  $v'$  nimmt zuerst zu, dann etwas ab. 9)  $v'$  variabel nur am Anfang der Beobachtungszeit, dann aber constant. 10) Das Rohr blieb die ganze Zeit vollständig mit Flüssigkeit gefüllt. 11) Die Trennungsfäche war eine Zeit lang sichtbar, dann füllte sich das Rohr vollständig mit Flüssigkeit. Besondere Beobachtungen ergaben für die Temperatur, bei welcher bei sehr langsamem Erwärmen die Trennungsfäche erschien (ganz oben) 191,88°; für diejenige, bei welcher dieselbe bei sehr langsamem Erwärmen verschwindet (ebenfalls ganz oben) 192,41°.

Zahlen auf die anfänglichen Werthe der Volumina (Zeilen 8 und 11), andere auf die Endwerthe derselben (Zeilen 9 und 12) und die Zeilen 10 und 13 stellen die maximalen beobachteten Volumendifferenzen dar.

In den  $\tau$ -Columnen sind die Beobachtungszeiten in Stunden angegeben.

Alle Volumina sind auf das Gesamtvolumen  $v = 1$  reducirt. In der ersten Zeile sind die Werthe von  $\alpha$  angegeben.

Eine nähere Betrachtung dieser Tabelle führt unmittelbar zu folgenden Schlüssen, welche nur der Ausdruck der beobachteten Thatsachen sind.

1. Das Flüssigkeitsvolumen, welches einer bestimmten Temperatur entspricht, ändert sich bei mehrmaligem Erwärmen über die kritische Temperatur hinaus (Zeilen 2 und 3).

Für kleine Werthe von  $\alpha$  wird  $\Delta v'$  negativ, das Flüssigkeitsvolumen also verkleinert, für ein gewisses  $\alpha$  (die Stetigkeit der Erscheinung vorausgesetzt) unveränderlich und für grössere  $\alpha$  wird  $\Delta v'$  positiv.

Die Aenderungen bei  $t_1$  sind viel grösser, als bei  $t_2$ . Bei der letzten Temperatur wird für grössere Werthe von  $\alpha$  sogar  $\Delta v'_2 = 0$  (d. h. innerhalb der Fehlergrenzen).

Die maximale beobachtete Aenderung bei  $t_1$  betrug 11 Proc., bei  $t_2$  2,6 Proc. des Gesamtvolumens.

2. Auch bei constant gehaltener (durch Erwärmen erreicht) Temperatur wird das Flüssigkeitsvolumen veränderlich (Zeilen 4 und 5).

Die Abhängigkeit der Volumenänderung von  $\alpha$  hat denselben Gang wie im Falle 1, obgleich keineswegs einen so regelmässigen.

Die maximale beobachtete Aenderung bei  $t_1$  betrug 4,5 Proc., bei  $t_2$  2,8 Proc. des Gesamtvolumens.

3. Die Volumendifferenzen bei  $t_1$  und  $t_2$  am Ende der Beobachtungszeit beim Abkühlen und Erwärmen (Zeilen 6 und 7) sind nicht einander vollkommen gleich. Die Differenz ist fast ohne Ausnahme kleiner beim Erwärmen (Zeile 7).

4. Zwischen den Temperaturen  $t_2$  und  $t_1$  verkleinert sich<sup>1)</sup>

1) Bei steigender Temperatur.

bei kleinen Werthen von  $\alpha$  das Flüssigkeitsvolumen. Für gewisse  $\alpha$  wird  $v'$  unveränderlich (wieder die Stetigkeit vorausgesetzt). Für grössere  $\alpha$  wird dagegen  $v'$  mit der Temperatur wachsen<sup>1)</sup> (Zeilen 6 und 7).

5. Die Volumina  $v'$  und  $(v')$  bei  $t_1$  und  $t_2$  am Anfang der Beobachtungen sind nicht einander gleich. Mit drei Ausnahmen (für grössere  $\alpha$ ) ist

$$v' < (v'),$$

und je kleiner  $\alpha$ , desto grösser die Differenz (Zeilen 8 und 11).

6. Die Volumina bei  $t_1$  und  $t_2$  am Ende der Beobachtungszeit sind ebenfalls einander nicht gleich.

Für kleine Werthe von  $\alpha$  ist  $v' < (v')$ , für grössere  $\alpha$  findet das *Umgekehrte* statt.

Die Unterschiede bei  $t_1$  sind fast ohne Ausnahme grösser als bei  $t_2$  (Zeilen 9 und 12).

7. Die maximalen Unterschiede zwischen  $v'$  und  $(v')$  erreichen bei  $t_1$  bis zu 13 Proc. und bei  $t_2$  bis zu 5 Proc. des Gesamtvolumens  $v$  (Zeilen 10 und 13).

8. Im Rohre X ( $\alpha = 0,48$ ) erschien bei langsamer Abkühlung die Trennungsfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf, ganz oben bei  $191,88^\circ$  (Mittel aus vier Beobachtungen). Bei langsamem Erwärmen verschwand sie bei  $192,41^\circ$  (Mittel aus vier Beobachtungen). Es folgt daraus, dass dieselbe Flüssigkeitsdichte zwei verschiedenen Temperaturen entsprechen kann. Ausserdem bedeutet die Volumenvermehrung von  $v'$  bei *constanter* Temperatur in diesem Falle (bei sehr kleinen Dampfmenngen) nichts anderes, als dass die Flüssigkeitsdichte  $\rho$  mit der Zeit *abnimmt*.

9. Aus dem Umstande, dass im Rohre VI ( $\alpha = 0,28$ ) die Flüssigkeit bei  $t_1$  beim Abkühlen zuerst sichtbar war und nach mehrmaligem Erwärmen nicht mehr zum Vorschein kam und aus der ersten am Schlusse des vorigen Paragraphen mitgetheilten Thatsache folgt unmittelbar, dass die Dichte  $\delta$  des gesättigten Dampfes ebenfalls eine veränderliche Grösse ist und zwar *nimmt* sie *zu*.

Die Gesamtheit der aus der Tabelle gezogenen Schlüsse, wie auch die am Ende des vorigen Paragraphen zweite mit-

1) Diese Thatsache enthält nichts neues.

getheilte Thatsache deuten ebenfalls darauf hin, dass  $\rho$  bei genau derselben Temperatur mit der Zeit und nach mehrmaligem Erwärmen über  $T_c$  hinaus *abnimmt*, während  $\delta$  im Gegentheil *wächst*.

Eine Erwärmung auf 199—200° beschleunigt die Herstellung des Gleichgewichts.

Solche eigenthümliche Volumenänderungen finden nicht nur bei Aether, sondern nach einer ganz neuen Mittheilung Gouy's<sup>1)</sup> ebenfalls bei CO<sub>2</sub> statt und zwar wieder in dem Sinne; dass  $\rho$  *abnimmt* und  $\delta$  *wächst*. Nach Gouy sollte die Niveauänderung bei derselben Temperatur nach Ablauf einer Woche immer noch vorhanden sein. Die verschiedenen Einzelheiten hat er jedoch nicht angegeben.

Die Resultate dieses Paragraphen kann man in folgenden Sätzen zusammenfassen:

I. In der Nähe des kritischen Punktes sind  $\rho$  und  $\delta$  keine constanten Grössen:  $\rho$  *nimmt* mit der Zeit und nach mehrmaligem Erwärmen über  $T_c$  hinaus *ab* und  $\delta$  *zu*.<sup>2)</sup>

II. Diese Aenderungen können wohl bedeutend sein, werden jedoch desto kleiner, je niedriger die Temperatur ist.

III. Die Flüssigkeitsdichte<sup>3)</sup> und die Dichte ihres gesättigten Dampfes werden *nicht* durch die Temperatur allein vollkommen bestimmt, was im Widerspruch mit der gewöhnlichen Theorie des gasförmigen und flüssigen Zustandes steht und die Definition der kritischen Temperatur ( $\rho = \delta$ ) erschwert.

IV. Diese eigenthümlichen Vorgänge stehen jedoch mit den neueren Anschauungen über das Zerfallen von Molekülcomplexen und über das Auflösen von Flüssigkeitsmoleculen im Dampf und umgekehrt von Gasmoleculen in der entsprechenden Flüssigkeit in vollkommener Uebereinstimmung.

#### § 5. Beobachtungen mit gebogenen Röhren.

Im vorigen Jahre habe ich eine Methode zur Bestimmung der wahren kritischen Temperatur vorgeschlagen<sup>4)</sup>, welche auf dem folgenden Princip beruht. Wird in ein auf beiden Seiten

1) Gouy, Compt. rend. 116. p. 1289. 1893.

2) Auf näheres Eingehen auf die thatsächlichen Aenderungen von  $\rho$  und  $\delta$  und deren Abhängigkeit von  $\alpha$  verzichte ich einstweilen.

3) Unter dem Drucke ihres gesättigten Dampfes.

4) Galitzine, Journ. de Phys. (3) 1. p. 474. 1892.

zugeschmolzenes Röhrchen eine kleine Quecksilbersäule gebracht und ein Theil des Rohres vollständig, der andere nur theilweise mit einer Flüssigkeit gefüllt, so müsste bei fortgesetztem Erwärmen des Systems die Bewegung der Quecksilbersäule, sobald die kritische Temperatur überstiegen ist, auf jeden Fall aufhören. Das ist eine nothwendige und unerlässliche Folge der gewöhnlichen Andrews'schen Theorie des kritischen Zustandes, nach welcher ein Körper bei Temperaturen, welche höher als die kritische sind, und *bei demselben Drucke* nur in einem einzigen Zustande vorkommen kann. Sind aber die Dichtigkeiten in beiden Theilen des Rohres gleich, so kann offenbar keine Bewegung der Quecksilbersäule stattfinden.

Um das zu untersuchen, habe ich kleine, ungefähr 10 cm lange, U-förmig gebogene Röhren von 3 mm lichter Weite (vgl. Fig. 6) benutzt. Beide Schenkel waren durch einen Quecksilberfaden voneinander getrennt, ein Schenkel vollständig, der andere nur theilweise mit Aether gefüllt. Die Füllung geschah in üblicher Weise, d. h. ehe ich den Dampfschenkel schloss, trieb ich durch Erwärmen des Aethers die Luft aus demselben weg und schmolz dann die Capillare zu.



Fig. 6.

Meine Beobachtungen erstreckten sich auf drei verschiedene Fälle, in denen die relativen Mengen Aether im linken und rechten Schenkel verschieden waren. Die Verschiebungen der Quecksilbersäule wurden mittels eines Kathetometers gemessen, und die Beobachtungen selbst geschahen nicht etwa so, dass man die Temperatur fortwährend und allmählich steigen oder sinken liess, sondern es wurden verschiedene bestimmte Temperaturen der Reihe nach hergestellt und die Röhre eine Zeit lang auf jeder Temperatur gehalten. Auf diese Weise konnte man sicher sein, dass die Temperatur überall genau dieselbe war.

In allen drei von mir untersuchten Fällen hörte die Bewegung *nicht* auf, wenn ich auch weit über die kritische Temperatur des Aethers hinausging. Die höchste erreichte Temperatur war 209,5° C. Diese Bewegung fand statt, gleichgültig, ob der Quecksilbermeniscus im Dampfschenkel höher oder niedriger, als derjenige im Flüssigkeitsschenkel war.<sup>1)</sup>

1) Es ist ja auch zu beachten, dass der Gesamtdruck im Versuchrohr etwa 30–40 Atmosphären beträgt.

Das Vorhandensein einer solchen Bewegung steht mit unseren gewöhnlichen Auffassungen im Widerspruch und infolgedessen zeigt sich die zur Bestimmung von  $T_c$  von mir vorgeschlagene Methode, welche auf dieser Auffassung vollständig beruht, als unbrauchbar.

Durch Ausmessung der Volumina des Stoffes in beiden Schenkeln könnte man die Dichte der Substanz in beiden Seiten des Rohres bei verschiedenen Temperaturen bestimmen. Ein kleiner Auszug aus meinem Beobachtungsmaterial ist in den folgenden drei Tabellen enthalten.

Hierin bedeuten:

$t$  die Temperatur.

$\varrho_2$  die Dichte der Substanz im Flüssigkeitsschenkel.

$\varrho_1$  die Dichte im Dampfschenkel, welcher indessen, wie gesagt, bei niedrigen Temperaturen mit Flüssigkeit theilweise gefüllt war.

$h$  ist die Höhendifferenz der beiden Quecksilberkuppen in Millimetern ausgedrückt. Wenn  $h$  positiv ist, so heisst das: das Quecksilber steht höher im Dampf-, als im Flüssigkeitsschenkel.

## I.

$t$	$\varrho_2$	$\varrho_1$	$h$
191,4°	0,39	~	+24,4 mm
200,3°	0,37	0,33	+34,5 „

## II.

$t$	$\varrho_2$	$\varrho_1$	$h$
192,8°	0,36	~	-24,5 mm
202,1°	0,33	0,26	-13,8 „
208,7°	0,32	0,27	-10,4 „

## III.

$t$	$\varrho_2$	$\varrho_1$	$h$
191,9°	0,37	~	+10,6 mm
202,1°	0,33	0,24	+26,8 „
209,5°	0,32	0,26	+3,21 „

Betrachtet man diese Tabellen, so sieht man aus der Veränderlichkeit von  $\varrho_2$  und  $\varrho_1$ , dass die Bewegung des Quecksilbers bei sehr hohen Temperaturen immer noch fort dauert.

Diese Bewegung ist allerdings durch die Ungleichheiten der Dichtigkeiten in beiden Schenkeln verursacht. Aber woher kommt bei gleichem Drucke<sup>1)</sup> diese Ungleichheit bei Tem-

1) Abgesehen von  $h$  und den etwa möglicherweise vorhandenen Spuren Luft.

peraturen, welche über  $T_c$  liegen? Diese Ungleichheit der Dichten scheint keine vorübergehende zu sein. Ich habe nämlich bei  $t = 205,9^\circ$  das Rohr  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf dieser Temperatur gehalten; die Dichtigkeiten  $\rho_2 = 0,32$  und  $\rho_1 = 0,25$ , welche sich voneinander um ungefähr 25 Proc. unterscheiden, haben sich während dieser Zeit fast absolut nicht geändert.

Beim Abkühlen ist die Rückbewegung der Quecksilbersäule der vorangegangenen Hinbewegung nahezu gleich.

Vergleicht man die Werthe von  $\rho_2$  und  $\rho_1$ , welche ungefähr denselben Temperaturen entsprechen, so sieht man, dass  $\rho_2$  überall grösser als  $\rho_1$  ist und das unabhängig davon, ob  $h$  positiv oder negativ ist.

Man könnte wohl geneigt sein, den Einwand zu machen, dass diese beobachtete Bewegung, resp. Ungleichheit der Dichten durch kleine Spuren Luft verursacht sein könnte, da diese Röhren in üblicher Weise gefüllt wurden und nicht wie bei den Versuchsröhrchen der §§ 3 und 4.<sup>1)</sup> Ich habe deshalb absichtlich den Dampfschenkel einer von meinen Röhren geöffnet, viel Luft hineingelassen, das Rohr wieder zugeschmolzen und die Beobachtungen wiederholt. Der Gang der Erscheinung war fast durchaus derselbe, obgleich ich jetzt eine grosse Menge Luft im Versuchsrohre hatte. Ich schliesse daraus, dass diese beobachtete eigenthümliche Erscheinung nicht von Spuren von Luft herrührt, sondern in der Natur der Sache selbst liegt.

Aus den in diesem Paragraphi mitgetheilten Thatfachen würde man wohl den Schluss ziehen können, dass bei Temperaturen, welche viel höher als die kritische sind, für Aether fast  $12-13^\circ$  höher (bei Zugrundelegung der in neuerer Zeit überhaupt höchsten für Aether gefundenen kritischen Temperatur  $197^\circ$  (Battelli)) und unter fast genau demselben Drucke, eine Substanz zwei (oder vielleicht mehrere) verschiedene Dichten annehmen und fast unverändert behalten kann.

Bei so hoher Temperatur kann der Dichtigkeitsunterschied noch immer 21 Proc. betragen (vgl. Tab. III).

Diese sehr sonderbare Thatfache steht jedoch in Uebereinstimmung mit einer neuerlich von de Heen gefundenen Er-

1) Die Vorbereitung dieser gebogenen Röhren ist etwas umständlich.



scheinung, welche mir aus einer Privatmittheilung von ihm bekannt geworden ist; nämlich, dass es möglich ist, den echten flüssigen Zustand bei Temperaturen, welche höher als die kritische sind, herzustellen und zugleich die maximale Spannkraft der Dämpfe zu messen.

Sollte sich dasselbe auch bei anderen Flüssigkeiten herausstellen, nämlich, dass die Substanz verschiedene Dichtigkeiten oberhalb der kritischen Temperatur bei demselben Drucke annehmen kann, so bedürfte auf jeden Fall die gewöhnliche Theorie des kritischen Zustandes einer Erweiterung und Vervollständigung.

Die Grundlage einer solchen Erweiterung sollte ein näheres Studium der Molecularvorgänge sein, da die neuere Theorie der Zersetzbarkeit von Molecülcomplexen die Möglichkeit aller dieser vom gewöhnlichen Standpunkte aus sonderbar erscheinender Thatsachen ganz gut übersehen und rechtfertigen lässt.

#### § 6. Zusammenstellung der Hauptversuchsergebnisse.

1. Die Temperatur  $t_c$  des wirklichen Erscheinens des Meniscus bei Abkühlung muss tiefer, und zwar beträchtlich tiefer, als die wahre kritische Temperatur des Stoffes  $T_c$  liegen; folglich muss die optische Methode in ihrer gewöhnlichen Anwendung (Beobachtung der Nebelbildung) zu unrichtigen Werthen der kritischen Temperatur führen.

2. Bei sehr langsamem und regelmässigem Abkühlen ist die viel besprochene eigenthümliche Nebelbildung keine nothwendige Bedingung der Erscheinung.

3. Die Temperatur, bei welcher der Meniscus *wirklich* erscheint und die Temperatur  $t'_c$ , bei welcher die letzten Spuren von Unhomogenitäten verschwinden, sind wohl als *unabhängig* von der Substanzmenge im Rohre anzunehmen.

4. Die Dichtigkeit  $\rho$  einer Flüssigkeit (in Berührung mit ihrem Dampf) und die Dichte  $\delta$  ihres gesättigten Dampfes ändern sich bei genau derselben Temperatur mit der Zeit und mit mehrmaligem Erwärmen über die kritische Temperatur hinaus, wobei  $\rho$  ab- und  $\delta$  zunimmt.

5. Beide Grössen  $\rho$  und  $\delta$  werden folglich *nicht* durch die Temperatur einzig und allein vollkommen und eindeutig bestimmt.

6. Bei Temperaturen, welche beträchtlich höher als die kritische Temperatur liegen, kann ein Körper, bei fast genau demselben Drucke, zwei (oder vielleicht mehrere) verschiedene Dichtigkeiten haben. Die Dichtigkeitsunterschiede können 21—25 Proc. betragen.

7. Die von verschiedenen Experimentatoren beobachteten sonderbaren Anomalien, welche mit der gewöhnlichen Theorie des kritischen Zustandes schwerlich in Einklang zu bringen sind, lassen sich jedoch auf Grund der neueren Anschauungen über die Molecularvorgänge in Flüssigkeit und Dampf ganz gut übersehen und rechtfertigen.

Strassburg i. E., Physikal. Institut, August 1893.

### 9. Gesetze der elastischen Nachwirkung für constante Temperatur; von E. Wiechert.

(Fortsetzung von Wied. Ann. 50. p. 348.)

#### 19. Wie sind nun die Functionen $\psi^{(v, \mu)}(y)$ der elastischen Körper gebaut?

Die in Figur 8 graphisch dargestellte Beobachtungsreihe von F. Kohlrausch erlaubt für eine Glassorte ein Stück von  $\psi^{(4, 4)}(y)$  zu zeichnen. Das Experiment, welches im zweiten Theil der Arbeit besprochen werden wird, gehört zum Schema  $O'(-\infty, o)O(o, T)$  und bezieht sich auf die Torsion eines Glasfadens. Für das Torsionsmoment  $m_T$  besteht nach Artikel 14 die Gleichung

$$m_T = [m] + m_T = [m] + \frac{[m]}{e^{(4, 4)}} \psi^{(4, 4)}(T).$$

Als Abscisse wurde in Fig. 8  $\log T$ , als Ordinate  $m_T$  gewählt. Die Einheit für  $T$  bildet die Minute; die Einheit für  $m$  ist willkürlich. Jeder Beobachtung entspricht ein kleiner Kreis. Von den vier Beobachtungen mit  $T > 1000'$ , welche offenbar grössere Beobachtungsfehler enthalten, wollen wir hier ganz absehen.

Da die Beobachtungen über  $m_0$  und  $m_\infty$  keine Auskunft geben, wissen wir nicht, wo die zu  $\psi^{(4, 4)}(0)$  und  $\psi^{(4, 4)}(\infty)$  gehörigen Asymptoten einzuzichnen sind, können daher auch nicht ohne Weiteres die Curve  $\psi^{(4, 4)}(y)$  in den Maassstab der früheren Fig. 1—5 übertragen, um so einen directen Vergleich zu ermöglichen. Trotzdem sind einige wichtige Schlüsse leicht zu ziehen.

Zunächst lässt sich zeigen, dass mehr als ein Glied  $\epsilon e^{-(y/a)}$  vorhanden sein muss. Bei nur einem Gliede würde die schwache Krümmung des beobachteten Theiles uns auf die Partie in der Nähe des Wendepunktes verweisen. Nehmen wir nun für die 0-Assymptote  $m = 9300$  und für die  $\infty$  Assymptote  $m = 8950$  an, so entsteht durch Reduction auf den Maassstab der Fig. 1—5 die Curve in Fig. 8a; der ausgezogene Theil entspricht den Beobachtungen, die gestrichelten

Theile sind willkürlich angefügt. Die Curve in 8a ist viel mehr in die Breite gezogen als die Curve in 1, sie tritt in dieser Hinsicht etwa in Parallele mit der Curve in 4. Ihr Anblick lässt keinen Zweifel darüber, dass die Asymptoten den Beobachtungen zu nahe gelegt wurden: die schwache Krümmung des beobachteten Theiles passt nicht zu den stark gekrümmten angesetzten Enden. Legen wir nun aber die Asymptoten weiter auseinander, so streckt sich die Curve noch mehr in die Breite, entfernt sich also noch mehr von der Curve in 1. — Aus dem Gesagten folgt nicht nur die Richtigkeit unserer Behauptung, sondern auch, dass Glieder mit weit verschiedenen Relaxationszeiten vorhanden sein müssen.

Für 8b wurde angenommen:  $m_0 = 9323$ ,  $m_\infty = 8823$ . Wir sind nun offenbar der Wahrheit erheblich näher als in 6a, denn die Curve wirkt harmonischer; sie ist der Curve in 5 ähnlich geworden, nur fehlen die vielen Wendepunkte der letzteren. Dies führt uns zu einem zweiten wichtigen Punkt: Die Beobachtungen (Fig. 8) enthalten keine Andeutung, dass die Curve  $\psi^{(4,4)}(y)$  mehr als einen Wendepunkt besitzt, trotzdem sie ein grosses Intervall von  $y$  umfassen; daraus müssen wir folgern, dass die Relaxationszeit von Glied zu Glied nur in kleinen Sprüngen fortschreitet und ferner, da weit verschiedene Relaxationszeiten vorkommen sollen, dass die Zahl der Glieder gross ist.

20. Durch das bisher veröffentlichte Beobachtungsmaterial und einige zu diesem Zwecke angestellte eigene experimentelle Untersuchungen bin ich zu der Ansicht geführt, dass in einer Reihe von Fällen die zur elastischen Nachwirkung gehörigen Functionen  $\psi^{(v,\mu)}$  lang gestreckte Curven mit nur einem Wendepunkt ergeben, ähnlich der Curve in Fig. 8b und weiter zu der Ansicht, dass jede dieser Functionen in folgender Weise gebaut ist:

1. Die Zahl der Glieder ist so gross, und die Vertheilung der Relaxationszeiten  $\rho$  derartig, dass für praktische Rechnungen die Zahl der zu einem beliebig vorgeschriebenen, noch so kleinen Intervall von  $\rho$  gehörigen Glieder für gross gehalten werden darf.

2. Die Summe der Glieder, bei denen der natürliche Logarithmus der Relaxationszeit zwischen  $\log nat y$  und  $\log nat y + \Delta \log nat y$  liegt, darf bei genügend klein gewähltem  $\Delta \log nat y$

proportional mit  $\Delta \log \text{nat } y$  gesetzt werden: sie sei  $= q \Delta \log \text{nat } y$ . Es kann daher in der Function  $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$  an Stelle des Summenzeichens das Integralzeichen eingeführt werden:

$$\psi^{(\nu, \mu)}(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} q e^{-\frac{y}{z}} d \log \text{nat } y.$$

3. Tragen wir in unsere Figur  $q$  als Ordinate ein, so hat die entstandene Curve ein Maximum, in Bezug auf welches sie symmetrisch gebaut ist. Bedeutet  $r$  den zum Maximum gehörigen Werth von  $y$  und setzen wir zur Abkürzung:

$$z = \log \text{nat } y - \log \text{nat } r = \log \text{nat } \frac{y}{r},$$

so lautet die Gleichung der Curve  $q$ :

$$(21) \quad q = \psi^{(\nu, \mu)}(o) \frac{b}{\sqrt{\pi}} e^{-b^2 z^2},$$

ihr Hauptbestandtheil ist die aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung so wohl bekannte Function  $e^{-b^2 z^2}$ .  $\psi^{(\nu, \mu)}(o)$ ,  $r$  und  $b$  sind Constanten, welche von Fall zu Fall variiren. Für  $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$  ergibt sich nun:

$$(22) \quad \psi^{(\nu, \mu)}(y) = \psi^{(\nu, \mu)}(o) \frac{b}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-b^2 z^2} e^{-\frac{y}{z}} dz$$

$$z = \log \text{nat } \frac{y}{r}, \quad q = r e^z.$$

In Fig. 6 sind die Curven  $q$  und  $\psi$  für  $b = \infty$ ,  $b = 0,20$ ,  $b = 0,075$  dargestellt. Die Curven in den Fig. 3, 4, 5 können als rohe Annäherungen für  $b = 0,56$ ,  $b = 0,28$ ,  $b = 0,14$  gelten.

Wir werden  $b$  den „Coefficienten der Concentration“ und die vor allen übrigen ausgezeichnete Relaxationszeit  $r$  die „mittlere Relaxationszeit“ nennen; zu  $r$  gehört die „mittlere Relaxationsgeschwindigkeit“  $a = 1/r$ .

Je kleiner  $b$  wird, um so mehr strecken sich die Curven  $q$  und  $\psi$  in die Breite. Für  $b = \infty$  geht  $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$  über in die Function

$$\psi^{(\nu, \mu)}(o) \cdot e^{-\frac{y}{r}};$$

nimmt  $b$  ab, so nähert sich  $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$  mehr und mehr der Function

$$\psi^{(\nu, \mu)}(0) \cdot \frac{b}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\nu^2 z^2} dz, \quad z = \log \operatorname{nat} \frac{y}{r}.$$

Beide Sätze sind leicht abzuleiten; der erste unmittelbar aus dem Anblick der Figur, der zweite nur wenig umständlicher durch Untersuchung der Function unter dem Integralzeichen in ihrer Abhängigkeit von  $z$ .

Von  $r$  wird die Gestalt der Curven  $\varphi$  und  $\psi$  nicht beeinflusst, sondern nur ihre Lage auf der Theilung der Abscissenaxe.

21. Fig. 8b würde für  $\psi^{(4, 4)}(y)$  der von F. Kohlrausch untersuchten Glassorte auf  $b = \text{ca. } 0,14$ ,  $r = \text{ca. } 300$  (und  $m_0 = \text{ca. } 9323$ ,  $m_{\infty} = \text{ca. } 8823$ ) schliessen lassen. Die stark ausgezogene Curve in Fig. 8 ist unter der Annahme  $b = \text{ca. } 0,075$ ,  $r = \text{ca. } 360\,000$  (und  $m_0 = \text{ca. } 9384$ ,  $m_{\infty} = \text{ca. } 8034$ ) gezeichnet. Welche Zahlen der Wahrheit näher kommen, lässt sich mittels der Beobachtungen nicht sicher entscheiden. Der Grund für diese Unsicherheit liegt darin, dass wir nur über ein kleines Stück von  $\psi^{(4, 4)}(y)$  Aufschluss erhalten. Und doch umfassen die F. Kohlrausch'schen Beobachtungen ein ungewöhnlich ausgedehntes Intervall von  $T'$ . Es kann darum nicht Wunder nehmen, dass wir uns bei den meisten bisher veröffentlichten Beobachtungen mit noch unbestimmteren Aussagen begnügen müssen.

Eigene Beobachtungen ergaben mir für  $\psi^{(4, 4)}(y)$  bei einem Faden von thüringer leicht schmelzbarem Glas  $b = \text{ca. } 0,075$ ,  $r = \text{ca. } 41\,000^1$ , sodass  $\psi^{(4, 4)}(y)$  in diesem Falle bei passender Wahl des Nullpunktes von  $\log y$  durch die gestreckteste der Curven in Fig. 6 dargestellt wird, und für  $\psi^{(4, 4)}(y)$  bei einem hartgezogenen Aluminiumdraht  $b = \text{ca. } 0,20$ ,  $r = \text{ca. } 10\,000'$ , sodass die mittlere Curve der Fig. 6 hervorgeht. Beide Angaben beziehen sich auf  $\text{ca. } 20^{\circ} \text{ C}$ .

1) In meiner Inaug.-Diss., p. 40, ist irrtümlicher Weise  $a (=1/r)$  = ca.  $1/1300$  angegeben worden.

22—25. Einige Näherungsformeln für die Functionen  $\psi^{(v, \mu)}(y)$ .

22. Gerade diejenige Eigenart der Functionen  $\psi^{(v, \mu)}(y)$ , welche es so erschwert aus den Beobachtungen auf ihre vollständige Gestalt zu schliessen, begünstigt in den meisten Fällen die praktischen Rechnungen, indem sie gestattet, bequeme Näherungsformeln anzuwenden. Das Beispiel der F. Kohlrausch'schen Experimente über die Torsion der Glasfäden, zu denen die eben besprochene Beobachtungsreihe gehört, ist sehr geeignet das klar zu machen. Für die Experimente, welche entsprechend  $O(-\infty, o)O(o, T)$  und  $O(-\infty, -T)O(-T, o)O(o, T)$  angestellt sind, erhalten wir die Formeln:

$$m_T = G'(\vartheta' - \vartheta) - (G\psi^{(4, 4)}(1) - G\psi^{(4, 4)}(T))(\vartheta' - \vartheta)$$

und

$$m_T = \left\{ (G\psi^{(4, 4)}(1) - G\psi^{(4, 4)}(T + T)) - (G\psi^{(4, 4)}(1) - G\psi^{(4, 4)}(T)) \right\} (\vartheta' - \vartheta).$$

Der kleinste vorkommende Werth des Argumentes von  $\psi^{(4, 4)}(y)$  ist  $T = 0,95$  Min. und der grösste  $T + T = 4436$  Min. Zur Darstellung aller Beobachtungen genügt also ausser der Kenntniss der Constanten  $G'$  die Kenntniss der Function

$$G\psi^{(4, 4)}(1) - G\psi^{(4, 4)}(y)$$

für  $0,95 \leq y \leq 4436$ . Die Feststellung ihres weiteren Verlaufes ist zwar theoretisch von Bedeutung, praktisch aber nicht nothwendig. Ähnlich wie hier liegt es nun in den meisten Fällen; die Formeln erhalten die Functionen  $\psi^{(v, \mu)}(y)$  nur in Differenzen  $\psi^{(v, \mu)}(y_1) - \psi^{(v, \mu)}(y_2)$  für Werthe  $y_1$  und  $y_2$  innerhalb eines beschränkten Intervalles.

23. Um nun zu den in Aussicht gestellten Näherungsformeln zu gelangen, denke man sich zunächst unserer graphischen Darstellung entsprechend  $\psi^{(4, 4)}(y)$  als Function von  $\log y$  und entwickelte in der Umgebung des Werthes  $\log y = \log \eta$  die Differenz  $\psi^{(v, \mu)}(\eta) - \psi^{(v, \mu)}(y)$  nach aufsteigenden Potenzen von

$$\log y - \log \eta = \log \frac{y}{\eta}.$$

Behält man in der Entwicklung die beiden ersten Glieder mit ihren genauen Werthen bei und giebt den weiteren Glie-



dern passend geänderte Werthe, so gelangt man leicht zu den Formeln

$$(23) \left\{ \begin{array}{ll} \text{für} & \psi^{(r, \mu)}(\eta) - \psi^{(r, \mu)}(y) = \frac{g}{\gamma} (y^\gamma - \eta^\gamma)^1 \\ \text{und} & \eta \leq y_W; \quad \gamma \leq 0 \\ \text{für} & \psi^{(r, \mu)}(\eta) - \psi^{(r, \mu)}(y) = g \log \frac{y}{\eta} \\ & \eta = y_W; \quad \gamma = 0 \end{array} \right.$$

$y_W$  bedeutet den zum Wendepunkt gehörigen Werth von  $y$ ;  $g$  und  $\gamma$  sind Constanten, für welche bei kleinem  $b$  näherungsweise die Formeln:

$$\gamma = -2b^2 \zeta; \quad g = \frac{b}{\sqrt{\pi}} \psi(0) \cdot \frac{1}{\eta^\gamma} \cdot e^{-b^2 \zeta^2} \Gamma(1 + 2b^2 \zeta),$$

$$\zeta = \log \text{nat} \frac{\eta}{\tau}$$

gelten.<sup>1)</sup>  $\Gamma$  ist das bekannte Legendre'sche Functionszeichen.

Für unendlich kleine Werthe von  $\eta$  ist  $\gamma = +1$ ,  $g/\gamma = 0$ . Wächst  $\eta$  so nimmt  $\gamma$  ab und  $g/\gamma$  zu; beim Durchgang durch den Wendepunkt passirt  $\gamma$  den Werth 0 und  $g/\gamma$  den Werth  $\infty$ ; beide werden negativ,  $\gamma$  wird für  $b = \infty$  schliesslich  $-\infty$ , ob auch für andere Werthe von  $b$ , weiss ich nicht,  $g/\gamma$  nähert sich ohne Aufhören der 0 an.

Einige besondere Fälle sind in Fig. 7 graphisch dargestellt; wir haben hier angenäherte Abbildungen einzelner Theile der Curve  $\psi^{(r, \mu)}(y)$  vor uns.

24. Um den Gedanken einen Anhalt zu geben, setze ich einige Angaben her, welche sich auf die bisherigen experimentellen Ergebnisse über  $\psi^{(4, 4)}(\eta) - \psi^{(4, 4)}(y)$  bei gewöhnlicher Temperatur und etwa  $\tau = 10$  Min. beziehen.

1. Wir befinden uns vor dem Wendepunkte ( $\gamma > 0$ ) bei einem von mir untersuchten, in Artikel 21 schon erwähn-

1) Es ist

$$\frac{g}{\gamma} (y^\gamma - \eta^\gamma) = \frac{g}{\gamma \eta^\gamma} \left( e^{\gamma \log \frac{y}{\eta}} - 1 \right) = \frac{g}{\eta} \left( \frac{1}{1!} \log \frac{y}{\eta} + \frac{\gamma}{2!} \log^2 \frac{y}{\eta} + \dots \right)$$

2) Vgl. meine Inaugural-Dissertation § 4.

ten *Aluminiumdraht*:  $\gamma = \text{ca. } 4/10$ ; bei den *Glasfäden*, über welche F. Kohlrausch<sup>1)</sup> 1863 Beobachtungen mittheilte:  $\gamma = \text{ca. } + 1/4$ , bei dem *Glasfaden*, über welchen I. Klemenčič<sup>1)</sup> 1879 Beobachtungen mittheilte:  $\gamma = \text{ca. } + 1/5$ .

2. Wir befinden uns nahezu beim Wendepunkt ( $\gamma$  nahezu  $= 0$ ) bei dem *Glasfaden*, über welchen L. Boltzmann<sup>2)</sup> 1874, und bei dem, über welchen Hopkinson<sup>3)</sup> 1879 Beobachtungen mittheilte.

3. Wir befinden uns hinter dem Wendepunkt ( $\gamma < 0$ ) nach meinen Beobachtungen bei *Jenenser Glas* zu *Thermometern*  $\gamma = \text{ca. } - 1/4$ .

In der Arbeit<sup>4)</sup> von G. Weidmann: „Ueber den Zusammenhang zwischen elastischer und thermischer Nachwirkung des Glases“, 1886, finden sich Beispiele für alle drei Fälle.

25. Bei sehr grossen Intervallen von  $y$  genügen die Näherungsformeln (23) nicht, dann müssen dreiconstantige Formeln angewandt werden. Die F. Kohlrausch'sche allgemeinere empirische Formel benutzend kann man schreiben:

$$(24) \quad \psi^{(r, \mu)}(\eta) - \psi^{(r, \mu)}(y) = c(e^{-a\eta^n} - e^{-ay^n}),$$

wobei  $a$  so zu wählen ist, dass  $a\eta^n$  ein kleiner echter Bruch ist. Ein Vergleich mit (23):

$$\psi^{(r, \mu)}(\eta) - \psi^{(r, \mu)}(y) = \frac{g}{\gamma} (y^\gamma - \eta^\gamma)$$

ergibt, dass näherungsweise  $n = \gamma$  und  $\text{ca.} = g/\gamma$ .

Bei kleinen Werthen von  $b$  empfiehlt es sich mehr noch als (24) die Formel:

$$(25) \quad \psi^{(r, \mu)}(\eta) - \psi^{(r, \mu)}(y) = k \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_i^{\eta} e^{-t^2} dt,$$

$$i = w \log y - v; \quad \eta = w \log \eta - v$$

1) Vgl. Artikel 29.

2) L. Boltzmann, Sitzungsber. d. Wien. Ak. (2) 70, p. 275. 1874.

3) J. Hopkinson, Proc. Roy. Soc. London, 28. p. 148. 1879.

4) G. Weidmann, Wied. Ann. 29. p. 214. 1886.

anzuwenden <sup>1)</sup>, weil diese dann die Function  $\psi^{(\nu, \mu)}(\eta) - \psi^{(\nu, \mu)}(y)$  näherungsweise in ihrem ganzen Verlaufe darstellt. Näherungsweise ist <sup>2)</sup>

$$w = b \log \text{nat } 10; \quad v = b \log \text{nat } r$$

$$h = \psi^{(\nu, \mu)}(0) \Gamma \left( 1 + 2b^2 \log \text{nat } \frac{\eta}{\gamma} \right).$$

26—28. Bau der Functionen  $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$  zweiter, erweiterter Ansatz.

26. Nach unserer Theorie ist

$$\psi^{(\nu, \mu)}(y) = \sum_1^N \varepsilon^{(n, \nu, \mu)} e^{-\frac{y}{\varepsilon^{(n)}}}.$$

Die Glieder  $\varepsilon e^{-\frac{y}{\varepsilon}}$ , von welchen die Beobachtungen in den bisher berücksichtigten Fällen Kunde gaben, gruppieren sich in sehr einfacher Weise um eine mittlere Relaxationszeit  $r$  und können in unseren graphischen Darstellungen durch die Curve:

$$q = c \frac{b}{\sqrt{\pi}} e^{-b^2 z^2}; \quad z = \log \text{nat } \frac{q}{r}$$

zusammengefasst werden. Sie gehören offenbar sämtlich aufs Innigste zusammen, und es erscheint darum äusserst unwahrscheinlich, dass sie bei so complicirten Körpern wie Gläser oder Metalllegirungen u. dgl.  $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$  erschöpfen sollten. Weit wahrscheinlicher ist, dass  $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$  mehrere derartige Gruppen mit verschiedenen Constanten enthält. Wir wollen das annehmen und entsprechend  $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$  und  $\bar{\tau}^{(\nu)}$  in Summen zerlegen; die verschiedenen Gruppen werden mit römischen Zahlen I, II . . . nummerirt werden;  $\omega$  möge eine beliebige unter ihnen bedeuten:

1) Tabellen für die Function

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int e^{-i^2} di$$

findet man: Encke, Astronom. Jahrb. f. 1834; Kramp, Analyse des réfractions astronomiques terrestres. Leipzig et Paris an VII. 4.

2) Vgl. meine Inaugural-Dissertation § 4.

$$(26) \quad \begin{cases} \psi^{(\nu, \mu)}(y) = \sum_{\omega} \psi^{(\omega, \nu, \mu)}(y); \\ \psi^{(\omega, \nu, \mu)}(y) = c^{(\omega)} \frac{b^{(\omega)}}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(b^{(\omega)} z)^2} e^{-\frac{y}{c^{(\omega)}}} dz; \\ c^{(\omega)} = \psi^{(\omega, \nu, \mu)}(0), \quad q^{(\omega)} = r^{(\omega)} e^z; \end{cases}$$

$$(27) \quad \dot{x}^{(\nu)} = \sum_{\omega} \dot{x}^{(\omega, \nu)}; \quad \dot{x}^{(\omega, \nu)} = - \sum_{\mu} \int_{t=-\infty}^{t=T} \psi^{(\omega, \nu, \mu)}(T-t) dx^{(\mu)}.$$

Eine Gruppe mit unendlicher Concentration, d. h. mit  $b^{(\omega)} = \infty$ , würde sich verhalten wie ein einfaches Glied

$$c^{(\omega)} e^{-\frac{y}{r^{(\omega)}}}.$$

27. Es ist nützlich, Gruppen mit sehr kleinen und sehr grossen Relaxationszeiten gesondert zu behandeln.

1. Für Gruppen, deren wesentliche Glieder so kleine Relaxationszeiten haben, dass ihnen gegenüber die Zeiten sehr gross sind, in welchen die Deformationsgeschwindigkeiten  $dx^{(\mu)}/dt$  bei den Experimenten sich merklich ändern, dürfen wir schreiben:

$$\dot{x}_T^{(\omega, \nu)} = - \sum_{\mu} x^{(\omega, \nu, \mu)} \left( \frac{dx^{(\mu)}}{dt} \right)_T,$$

wobei die Constanten  $x^{(\omega, \nu, \mu)}$  durch die Beziehungen bestimmt werden:

$$x^{(\omega, \nu, \mu)} = \int_{-\infty}^T \psi^{(\omega, \nu, \mu)}(T-t) dt = r^{(\omega)} e^{-\frac{b^{(\omega)} b^{(\mu)}}{4}} \psi^{(\omega, \nu, \mu)}(0).$$

Hieraus folgt, dass Gruppen mit sehr kleinen Relaxationszeiten zu epibolischen Kräften Anlass geben, welche linear von den gleichzeitigen Deformationsgeschwindigkeiten (den  $(dx^{(\mu)}/dt)_T$ ) abhängen, welche sich also genau analog den epibolischen Kräften bei der inneren Reibung leichtbeweglicher Flüssigkeiten verhalten.

Dieser Satz kann als eine Ausführung der von O. E. Meyer ausgesprochenen Ansicht gelten, dass Kräfte, welche linear von den Deformationsgeschwindigkeiten abhängen, obwohl sie

nicht ausreichen, um die elastische Nachwirkung zu erklären, dennoch bei festen Körpern sich bemerklich machen könnten.

Man kann in ihm auch eine Erweiterung der von Cl. Maxwell und L. Boltzmann in den citirten Arbeiten aufgestellten Sätze sehen, nach welchen die von diesen Autoren angegebenen Gleichungen für die elastische Nachwirkung bei besonderen Verfügungen in die Gleichungen für die innere Reibung bei Flüssigkeiten und Gasen übergehen.

2. Für Gruppen, deren wesentliche Glieder so grosse Relaxationszeiten haben, dass ihnen gegenüber die Zeiten verschwinden, über welche sich die Experimente erstrecken, dürfen wir stets  $\psi^{(\omega, \nu, \mu)}(T - t)$  durch  $\psi^{(\omega, \nu, \mu)}(o)$  ersetzen und erhalten daher:

$$(29) \quad \dot{\mathfrak{f}}_T^{(\omega, \nu)} = \text{const.} - \sum_1^6 \psi^{(\omega, \nu, \mu)}(o) x_T^{(\mu)}.$$

Die epibolischen Kräfte von Gruppen mit sehr grossen Relaxationszeiten verhalten sich also gerade ebenso wie die katastatischen Kräfte  $[f]$ ; praktisch können sie von ihnen gar nicht getrennt werden. Im allgemeinen empfiehlt es sich, auch theoretisch auf eine Trennung zu verzichten und dementsprechend unter  $[f]$  diejenigen Kräfte zu verstehen, welche übrig bleiben, wenn von den  $f$  die epibolischen Kräfte von Gruppen mit mittleren und kleinen Relaxationszeiten abgezogen werden.

28. Bisher habe ich noch für keine Glassorte mit Sicherheit Andeutungen für mehr als eine Gliedergruppe finden können. Von den Metallen scheint merkwürdigerweise Silber, also ein Element, mehrere Gruppen zu besitzen; es deuten darauf die Beobachtungen von P. Cohn<sup>1)</sup> über die freiwilligen Aenderungen des electrischen Widerstandes hartgezogener Drähte bei 180° C.

## II. Theil. Discussion einiger Beobachtungsreihen.

### 29. Zur Discussion kommen:

I. Beobachtungen von F. Kohlrausch über die Kraftnachwirkung bei der Torsion von Glasfäden, veröffentlicht in

1) P. Cohn, Wied. Ann. 41. p. 71. 1890.

der Arbeit von 1863 „Ueber die electriche Nachwirkung bei der Torsion“.<sup>1)</sup>

II. Beobachtungen von J. Klemenčič über die Torsionsnachwirkung an einem Glasfaden, 1879 veröffentlicht in der Arbeit „Beobachtungen über die elastische Nachwirkung am Glase“.<sup>2)</sup>

III. Beobachtungen von F. Kohlrausch über die Torsionsnachwirkung an einem Silberdraht, veröffentlicht in den Arbeiten „Experimentaluntersuchungen über die elastische Nachwirkung bei der Torsion, Ausdehnung und Biegung“ (1876)<sup>3)</sup> und „Beitrag zu Boltzmann's Theorie der elastischen Nachwirkung“ (1877).<sup>4)</sup>

In den Artikeln 40 und 41 theile ich Resultate eigener Untersuchungen über die Abhängigkeit der elastischen Nachwirkung am Glase von vorausgegangenen Erhitzungen mit.

30–34. I. Beobachtungen von F. Kohlrausch über die Kraftnachwirkung bei der Torsion von Glasfäden.

30. F. Kohlrausch experimentirte mit zwei nahe gleichgestalteten Glasfäden von 35 mm Länge und 0,061 mm Dicke, sehr wahrscheinlich vom selben Material, theils nach Schema  $O'O$ , theils nach Schema  $OO'O$ . Sieht man in  $O'(-\infty, o)O(o, T)$  einen speciellen Fall von  $O(-\infty, -T)O'(-T, o)(o, T)$ , für  $T = \infty$ , so gruppiren sich die acht mitgetheilten Beobachtungsreihen in folgender Weise, wobei die römischen Zahlen die Nummern der Tabellen in der F. Kohlrausch'schen Arbeit angeben:

Beobachtungsschema:  $O(-\infty, -T)O'(-T, o)O(o, T)$ .

Zum „ersten“ Faden gehören:

I	II	III
$T = \infty$ ,	$T = 2790'$ ,	$T = 2866'$ .

Zum „zweiten“ Faden gehören:

II	V	VI	VII	VIII
$T = \infty$ ,	$T = 1380'$ ,	$T = 40'$ ,	$T = 20'$ ,	$T = 10'$ .

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 119. p. 337. 1863.

2) J. Klemenčič, Sitzungsber. der Wien. Akad. (2) 78. p. 481. 1878.

3) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 158. p. 337. 1876.

4) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 160. p. 225. 1877.

Auf I haben wir schon früher Bezug genommen. Der Verdrehungswinkel war bei IV  $720^\circ$  entsprechend  $x_{\max}^{(4)} = 1/90$ , bei den übrigen Reihen  $1080^\circ$  entsprechend  $x_{\max}^{(4)} = 1/60$ .  $x_{\max}^{(4)}$  gibt ein Maass für die grösste Verzerrung des Materials bei der gewaltsamen Verdrehung; es ist gleich der Winkeländerung zweier Linien auf der Oberfläche des Fadens, welche vor der Verdrehung parallel, resp. senkrecht zur Längsrichtung verliefen. Alle Angaben der Originalarbeit über das Torsionsmoment  $m_T$  werden in 10 000mal grösseren Zahlen wiedergegeben.

Die graphische Darstellung von I in Fig. 9 zeigt sehr deutlich, und die übrigen Beobachtungsreihen bestätigen es, dass die Beobachtungsfehler in  $m_T$  am ersten Beobachtungstage selten  $\pm 10$  übersteigen, an späteren Tagen aber erheblich grössere Werthe erreichen. Die Ursache für das verschiedene Verhalten des ersten und der folgenden Tage bilden sehr wahrscheinlich die Abkühlung in den Nächten und die Temperaturschwankungen von Tag zu Tag.

31. Die Tabellen I und II geben uns Gelegenheit, unsere Näherungsformeln für  $\psi(y)$  zu prüfen. Wir erhalten für beide Tabellen:

$$m_T = m_\tau - J(\vartheta' - \vartheta)(\psi^{(4)}(\tau) - \psi^{(4)}(T));$$

unter Benutzung der ersten Näherungsformel des Artikels 25 geht diese Formel über in;

$$m_T = C + C e^{-\alpha T^n}$$

und unter Benutzung der zweiten Näherungsformel in:

$$m_T = K' + K \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_i^\infty e^{-s^2} di,$$

$$i = w \log T - v.$$

Im letzteren Falle wurde gesetzt:

$$J(\vartheta' - \vartheta)(\psi^{(4)}(\eta) - \psi^{(4)}(y)) = K \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_i^\infty e^{-s^2} di.$$

Eine Berechnung mittels der ersteren Formel theilt F. Kohlrausch mit, eine Berechnung mittels der zweiten habe ich selbst ausgeführt; in den folgenden Tabellen sind die ent-



sprechenden Differenzen: Beobachtung — Rechnung unter  $\Delta_K$  und  $\Delta_W$  angegeben. Da  $v$  und noch mehr  $w$  ziemlich unsicher bleiben, habe ich für  $w$  einfach denjenigen Werth angenommen, welcher sich für das von mir untersuchte Thüringer Glas ergab, und für  $v$  in beiden Fällen den Werth, welcher für die ausführlichere Tabelle I am passendsten schien. — Entsprechend hat F. Kohlrausch für  $m$  beidemale dieselbe Zahl angenommen.

Tabelle I (vollständig).

$T$	$m_T$	$\Delta_K$	$\Delta_W$	$T$	$m_T$	$\Delta_K$	$\Delta_W$
1,25	9247	-2	-1	25	9154	0	-2
1,92	9238	0	+1	26	9152	-1	-2
2,50	9231	+1	+1	28	9148	-2	-3
3,08	9225	+1	+1	31	9147	+1	-0
3,92	9218	+1	+1	33	9146	+2	0
4,75	9213	+2	+2	35	9145	+3	+2
5,25	9211	+3	+3	48	9141	+11	+10
6,07	9204	+1	+1	50	9138	+9	+8
7,58	9197	+1	0	52	9136	+9	+8
8,25	9195	+2	+1	53	9134	+7	+6
9,67	9188	0	0	110	9102	+3	+3
10,33	9185	0	-1	160	9079	-7	-3
11	9184	+1	0	168	9073	-11	-7
12	9181	+1	0	184	9076	-5	-1
13	9178	0	-1	195	9072	-7	-2
14	9175	0	-1	206	9071	-6	0
15	9175	+2	+1	300	9054	-9	0
16	9171	+1	0	355	9042	-16	-5
17	9170	+2	0	452	9051	+1	+15
18	9168	+2	0	1310	9042	+23	+55
19	9164	0	-2	1460	9024	+12	+44
20	9162	0	-2	1780	8995	-16	+26
22	9158	-1	-2	2760	8995	-6	+48

Tabelle II (Auszug).

$T$	$m_T$	$\Delta_K$	$\Delta_W$	$T$	$m_T$	$\Delta_K$	$\Delta_W$
1,33	8773	-2	-4	61	8622	+2	+2
2,33	8757	-2	-3	124	8579	-4	-4
3,75	8739	-2	+2	216	8542	-12	-11
9,17	8707	0	+1	446	8507	-7	-5
17	8684	+3	+4	1343	8469	-12	+19
30	8657	+2	+3				

F. Kohlrausch setzte:

$$\left. \begin{array}{l} \text{für I: } C' = 8970; \quad C = 405,4; \quad a = 0,35272 \\ \text{„ II: } C' = 8320; \quad C = 588,9; \quad a = 0,24129 \end{array} \right\} n = 0,25.$$

Ich setzte für beide Tabellen:

$$w = 0,1730; \quad v = 0,9183;$$

ferner

$$\text{für I: } K' = 8034,5; \quad K = 1350,0$$

und

$$\text{„ II: } K' = 7245,2; \quad K = 1706,3.$$

Aus diesen Zahlen würde näherungsweise folgen:

$$b = 0,075; \quad r = 360\,000 \text{ Minuten};$$

ferner

$$\text{für I: } m_0 = 9384,5; \quad m_\infty = [m] = 8034,5;$$

$$\text{„ II: } m_0 = 8951,5; \quad m_\infty = [m] = 7245,2.$$

In der graphischen Darstellung von I in Fig. 8 ist die Curve meiner Berechnung eingezeichnet und die Curve nach F. Kohlrausch, soweit sie von der anderen erheblich abweicht, gestrichelt angedeutet. Die ausgezogene Curve stellt die Beobachtungen des ersten Tages so gut dar, wie es besser gar nicht gedacht werden kann; die gestrichelte Curve dagegen zeigt von  $T = 100'$  ab deutliche Abweichungen. Bei den Beobachtungen des zweiten und dritten Tages ist umgekehrt die gestrichelte Curve im Vortheil. Dieses verschiedene Verhalten der beiden Berechnungen wird allein durch die Absicht der Berechner nicht durch die zu Grunde gelegten Formeln bedingt; durch Veränderung der Constanten könnten die Rollen ausgetauscht werden. Ich glaube, dass meine Berechnung die zweckentsprechendere ist, denn die Beobachtungen des zweiten und dritten Tages verdienen wegen der zu erwartenden Temperaturänderungen kein Vertrauen. Wollte man sie berücksichtigen, so wäre zu bedenken, dass die Nächte wahrscheinlich kälter als die Tage waren. Da nun jede vorübergehende Abkühlung alle folgenden Torsionsmomente vergrössert<sup>1)</sup>, so würde

1) Der Einfluss von Temperaturschwankungen äussert sich in mehrfacher Hinsicht. Hier kommt hauptsächlich in Betracht, dass die Relaxationsgeschwindigkeiten mit abnehmender Temperatur schnell abnehmen (wie es scheint, alle im gleichen Verhältniss). Dementsprechend erfolgen die Structuränderungen der elastischen Nachwirkung um so langsamer, je tiefer die Temperatur ist (vgl. meine Inaug.-Diss. p. 60).

zu schliessen sein, dass die Berechnung, welche constante Temperatur voraussetzt, den beobachteten  $m_T$  gegenüber zu kleine Werthe ergeben müsste. Die ausgezogene Curve entspricht dieser Erwartung, die gestrichelte nicht.

Bei Tabelle II liegen sowohl die  $\Delta_K$  wie die  $\Delta_W$  innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler. — Aus der einigermaassen regelmässigen Zu- und Abnahme der Abweichungen braucht man keinen Verdacht zu schöpfen, denn einzelne Ursachen der Abweichungen, vor allem die Temperaturschwankungen, wechseln nicht regellos von Beobachtung zu Beobachtung, sondern allmählich, im Verlaufe grösserer Zeiträume.

32. Wir wollen nun weitergehend zunächst die Beobachtungsreihen für den zweiten Faden, die Tabellen II, V, VI, VII, VIII in ihrer Gesammtheit discutiren. F. Kohlrausch berechnete V—VIII mittels der Formel

$$m_T = C e^{-aT^n},$$

und zwar setzte er stets  $n = 0,25$ , ausserdem

für V:	für VI:	für VII:	für VIII:
$C=445,1;$	$C=422,5;$	$C=417,8;$	$C=324,0;$
$a= 0,45204;$	$a= 1,0886;$	$a= 1,2497;$	$a= 1,3086.$

Unsere Theorie ergibt für dieselben Reihen:

$$m_T = J(\vartheta' - \vartheta) (\psi^{(4)}(T) - \psi^{(4)}(T + T)).$$

Wenn gleiche Temperaturverhältnisse und gleiche Einwirkung der thermischen Nachwirkung angenommen werden können, sollte in allen diesen Fällen  $J(\vartheta' - \vartheta) (\psi^{(4)}(\eta) - \psi^{(4)}(y))$  identisch sein mit der entsprechenden für II gefundenen Function, d. h. mit

$$1706,3 \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_i^i e^{-s^2} ds; \quad \begin{aligned} i &= 0,1730 \log \eta - 0,9183, \\ i &= 0,1730 \log \eta - 0,9183 \end{aligned}$$

bei Annahme meiner Berechnung. Dies ist auch eine Folgerung der L. Boltzmann'schen Gesetze. Die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung sind in den Tabellen V und VI unter  $\Delta_W$  Nr. 1, in den Tabellen VII und VIII unter  $\Delta_W$  angegeben.

Tabelle V (Auszug).

T = 1380'.

T	m <sub>T</sub>	Δ <sub>K</sub>	Δ <sub>W</sub>	
			Nr. 1	Nr. 2
1,08	285	- 2	-55	+ 1
1,75	267	- 4	-58	- 4
3,83	235	- 7	-62	-13
9,25	205	- 2	-58	-14
15	187	0	-56	-15
31,67	159	+ 3	-51	-16
66	130	+ 4	-46	-16
117	100	- 3	-48	-24
282	65	- 6	-49	-30
480	46	- 9	-37	-23
1450	20	- 8	-23	-16
1840	13	-11	-23	-17
3150	6	- 9	-18	-14

Tabelle VI (Auszug).

T = 40'.

T	m <sub>T</sub>	Δ <sub>K</sub>	Δ <sub>W</sub>	
			Nr. 1	Nr. 2
1,08	124	-15	-20	+4
2,00	107	- 9	-18	+3
4,08	90	0	-12	+5
7,92	69	+ 1	-11	+2
15,5	50	+ 1	- 9	0
32,5	30	- 1	- 9	-3
60	20	0	- 6	-2
120	9	- 3	- 6	-4

Tabelle VII (Auszug).

T = 20'.

T	m <sub>T</sub>	Δ <sub>K</sub>	Δ <sub>W</sub>
1,33	108	-1	+1
2,17	93	+1	0
4,75	68	+2	-1
7,50	54	+1	-2
15,00	36	0	-2
35,00	18	-2	-4
70	11	0	-2

Tabelle VIII (Auszug).

T = 40'.

T	m <sub>T</sub>	Δ <sub>K</sub>	Δ <sub>W</sub>
0,35	84	-5	-5
1,83	70	-1	-1
4,00	52	+1	+1
8,67	38	+4	+5
16,75	22	-1	+1
38	15	+2	+4

Für T = 10' und T = 20' finden wir eine sehr schöne Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung, für T = 40' und T = 1380' dagegen zeigen sich bedeutende Abweichungen. Woher rühren diese? Erklären sie sich durch Temperaturänderungen und durch ähnliche Complicationen der Experimente, oder sind sie der Theorie zur Last zu legen? Das letztere wird unwahrscheinlich, wenn man den auffallenden Sprung beachtet, der die Reihen für T = 10' und T = 20' von den Reihen für T = 40' und 1380' trennt, wenn man ferner beachtet, dass in den Reihen für T = 40' und T = 1380' *gleich-*

zeitig die Abweichungen für kleine  $T$  in der Hauptsache beseitigt werden, wenn die Constante  $K=1706,3$  durch  $K=1421,9$  ersetzt wird; die dann sich ergebenden Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung sind unter  $\Delta_W$  Nr. 2 aufgeführt. Für grössere  $T$  bleiben freilich in der Tabelle für  $T=1380'$  noch erhebliche Abweichungen. Es scheint darum immerhin möglich, dass die Theorie, zum Theil wenigstens, die Schuld an den Abweichungen trägt: Glücklicherweise lässt sich jeder Gedanke daran durch die Beobachtungen mit dem „ersten Faden“ beseitigen.

33. Für den ersten Faden stehen I und III in demselben Verhältniss, wie II und V für den zweiten. Benutzt man die oben (Art. 31) für I aufgestellte Function

$$J(\vartheta' - \vartheta) (\psi^{(4)}(\eta) - \psi^{(4)}(y))$$

zur Berechnung von III, so erhält man die in der folgenden Tabelle unter  $\Delta_W$  aufgeführten Differenzen zwischen der Beobachtung und der Rechnung. Für kleine  $T$  zeigt sich keine Spur der Abweichungen, wie wir sie bei V fanden, ja die Uebereinstimmung ist so gut, dass zu ihrer Erklärung besonders günstige Zufälligkeiten angenommen werden müssen; für die grösste Zeit  $T$  ist die Abweichung allerdings erheblicher, aber — wiederum ein günstiger Zufall — sie liegt gerade nach der entgegengesetzten Seite wie die Abweichungen bei V.

Tabelle III (Auszug).

$T = 2790'$ .

$T$	$\vartheta_T$	$\Delta_W$	$T$	$m_T$	$\Delta_W$
4,88	259	-5	70	168	- 1
7,97	246	-1	140	147	+ 5
30	199	-2	1570	67	+15

34. So dürfen wir denn als Resultat unserer Discussion aussprechen, dass diese umfangreichen Beobachtungen von F. Kohlrausch, soweit es die Beobachtungsfehler gestatten, unsere Theorie nach jeder Richtung hin bestätigen. Das ist um so bemerkenswerther, als das Glas sehr stark verzerrt wird;  $x_{\max}^{(4)}$  ist ca.  $1/60$ .

## 35—39. II. Beobachtungen von J. Klemenčič über die Torsionsnachwirkung an einem Glasfaden.

35. Von den fünf veröffentlichten Beobachtungsreihen nach Schema  $A_0(-\infty, -T) O'(-T, 0) A_0(0, T)$  mit  $T = 16'$  (= 16 Minuten),  $T = 8'$ ,  $T = 4'$ ,  $T = 2'$ ,  $T = 1'$  werde ich im Folgenden nur die Reihen mit  $T = 16'$ ,  $T = 4'$ ,  $T = 1'$  betrachten; die übrigen würden unsere Schlüsse nicht modifizieren, nur gewichtiger machen. Der Torsionswinkel  $\vartheta_T$  wurde mit Hülfe von Fernrohr, Spiegel und Scala beobachtet; die Angaben über ihn erfolgen in Scalentheilen, deren Bogenwerth ca. 1 Minute ist. Der Winkel der gewaltsamen Torsion  $\vartheta'$  war bei allen Reihen  $360^\circ$ , entsprechend ca. 21 000 Scalentheilen. Zur Berechnung von  $x_{\max}^{(4)}$  fehlen die nothwendigen Angaben über die Dimensionen des Fadens. Eine besondere Vorrichtung, um die Temperatur constant zu halten, war nicht vorhanden, doch wurde die Vorsicht gebraucht, die Experimente zu Zeiten zu beginnen, in welchen die Temperatur möglichst wenig schwankte.

J. Klemenčič hat Berechnungen mittels der F. Kohlrausch'schen Formel  $\vartheta_T = C e^{-a T^n}$  ausgeführt; die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung sind in den Rubriken  $\Delta_K$  angegeben. Es gehören zusammen:

$T =$	16'	4'	1'
$n =$	0,266	0,148	0,109
$a =$	0,9758	3,0595	5,4445
$C =$	616,4	2593,25	11469,8

Nach unserer Theorie ist:

$$\vartheta_T = \vartheta' \{ \bar{\psi}(T) - \bar{\psi}(T+T) \} + S_1 + S_2,$$

$$S_1 = \vartheta_T \{ \bar{\psi}(y) - \bar{\psi}(T) \}; \quad S_2 = - \int_{t=0}^{t=T} \{ \bar{\psi}(T-t) - \bar{\psi}(T) \} d\vartheta.$$

$\bar{y}$  wurde = 1 gesetzt. In der folgenden Tabelle für die Correctionen  $S_1$  und  $S_2$  sind die zweiten Decimalstellen unsicher.

T	T = 16'		T = 4'		T = 1'	
	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>
$\frac{1}{2}$	-0,54	+0,21	-0,30	+0,19	-0,14	+0,17
1	0,00	0,25	0,00	0,21	0,00	0,18
2	+0,44	0,32	+0,20	0,24	+0,07	0,18
4	0,74	0,36	0,30	0,25	0,10	0,16
8	0,87	0,39	0,31	0,25	0,10	0,12
16	0,84	0,39	0,26	0,20	0,08	0,09
32	0,73	0,37	0,21	0,18	0,06	0,06
64	0,53	0,31	0,16	0,10	0,04	0,03
128	0,41	0,25	0,12	0,07	—	—
256	0,27	0,13	0,08	0,04	—	—
512	0,19	0,12	—	—	—	—
1024	0,14	0,08	—	—	—	—

36. Ich habe zunächst eine Berechnung mit Hülfe der Näherungsformel (23) Art. 23 ausgeführt unter der Annahme:

$$\mathcal{D}'\{\bar{\psi}^{(4,4)}(\eta) - \bar{\psi}^{(4,4)}(y)\} = G(y^\gamma - \eta^\gamma),$$

$$G = 368,83, \quad \gamma = +0,1750.$$

Wie die unter  $\Delta_w$  Nr. 1 angegebenen Differenzen Beobachtung — Berechnung zeigen, werden die Beobachtungen im ganzen besser dargestellt, als durch die Berechnung mittels der F. Kohlrausch'schen empirischen Formel. Man beachte nun wohl, was das bedeutet: Bei der Benutzung der F. Kohlrausch'schen Formel konnte der Berechner für jede einzelne Beobachtungsreihe drei Constanten, alles in allem also neun Constanten, passend wählen; unsere Theorie dagegen stellte ihm für alle drei Reihen zusammengenommen nur zwei Constanten zur Verfügung.

37. Untersuchen wir nun die Abweichungen zwischen der Beobachtung und der Berechnung nach unserer Theorie etwas näher. Die Formel  $\mathcal{D}'\{\bar{\psi}^{(4,4)}(\eta) - \bar{\psi}^{(4,4)}(y)\} = G(y^\gamma - \eta^\gamma)$  ist nicht genau; wir müssen daher fragen, ob ein erheblicher Bruchtheil der Abweichungen auf Rechnung dieses Umstandes zu setzen ist. Mittels

$$\mathcal{D}'\{\bar{\psi}^{(4,4)}(\eta) - \bar{\psi}^{(4,4)}(y)\} = K \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\epsilon}^i e^{-t^2} dt; \quad \begin{aligned} i &= w \log y - v; \\ \epsilon &= w \log \eta - v; \end{aligned}$$

$$K = 8353; \quad w = 0,1730; \quad v = 1,31116,$$





erhält man die unter  $\Delta_w$  Nr. 2 angegebenen Differenzen. Für  $T = 16'$  sind die Abweichungen merklich geringer geworden.  $w$  bekam hier den Werth, den ich für thüringer Glas fand; durch Vergrößerung von  $w$  könnten die Abweichungen noch weiter vermindert werden; das erscheint aber zwecklos, denn sie sind auch jetzt schon nicht grösser, als die Beobachtungsfehler erwarten lassen. In der That, um die grösste Abweichung, 1 Scalentheil, für  $T = 120'$  zu beseitigen, genügt die Annahme, dass die mittlere Temperatur zwischen  $T = 0$  und  $T = 120'$  ca.  $0,9^\circ \text{C}$ . höher war, als die mittlere Temperatur während der gewaltsamen Torsion — vorausgesetzt, dass der Glasfaden sich der Temperatur gegenüber ähnlich verhielt, wie das von mir untersuchte thüringer Glas.

38. Die Abweichungen bei den Reihen für  $T = 4'$  und  $T = 1'$  haben sich durch die Neuberechnung nicht gebessert. Sie lassen sich aber durch die Annahme einer geringen Mitwirkung der thermischen Nachwirkung (herrührend von der Erhitzung bei Herstellung des Fadens) beseitigen, das zeigen die Differenzen  $\Delta_w$  Nr. 3, welche sich ergeben, wenn für die Reihe  $T = 4'$   $K = 8445$  und für die Reihe  $T = 1'$   $K = 8730$  gesetzt wird. Die Berechtigung für dieses Verfahren wird in Art. 41 dargelegt werden.

39. Wir gelangen also zu dem Schluss, dass die Beobachtungen von J. Klemenčič gerade so wie die vorher discutirten Beobachtungen von F. Kohlrausch mit unserer Theorie in vollkommenem Einklang sind.

#### 40—41. Abhängigkeit der elastischen Nachwirkung von vorausgegangenen Erhitzungen.

40. Dass beim Glase vorausgegangene Erhitzungen einen Einfluss auf die elastische Nachwirkung ausüben, der allmählich verschwindet, bemerkte, soweit ich sehe, zuerst J. Klemenčič.<sup>1)</sup> Er fand, dass die Nachwirkung bei Glasstäben und Fäden nach einer Erhitzung zunächst grösser war, als vorher und allmählich wieder auf die frühere Grösse herabsank. Dieselbe Erfahrung machte auch ich bei Glasfäden. Die in der folgenden Tabelle mitgetheilten eigenen

1) J. Klemenčič, Sitzungsber. d. Wien. Akad. (2) 78. p. 486. 1879.

Beobachtungsreihen aus dem Jahre 1887 beziehen sich auf einen Faden von thüringer leicht schmelzbarem Glas, der aus einem ca. 1 mm dicken Glasstäbchen durch Ausziehen einer erhitzten Stelle hergestellt wurde. Der ausgezogene Theil hatte eine Länge von ca. 13 cm und war in seiner mittleren Partie auf mehr als die Hälfte der ganzen Länge recht gleichmässig ca.  $\frac{1}{7}$  bis  $\frac{1}{6}$  mm dick. An die Reste des Glasstäbchens waren dickere Stäbe angeschmolzen; mittels des einen wurde der Faden in verticaler Stellung von einem Stativ getragen. Zur Beruhigung der Schwingungen des unteren Endes diente eine Luftdämpfung. Die Bewegungen des unteren Endes wurden mit Hülfe von Fernrohr, Spiegel und Scala beobachtet. Da ich den Faden zur Untersuchung der Abhängigkeit der elastischen Nachwirkung von der Temperatur benutzte, wurde er im Laufe der Zeit, über welche sich die mitgetheilten Beobachtungen erstreckten, zwischen  $-21^{\circ}$  C. und  $+160^{\circ}$  C. den verschiedensten Temperaturen ausgesetzt, manchmal ein paar Minuten, manchmal stundenlang; theils mit Hülfe eines ihn umgebenden Wasserbades (er selbst hing in Luft), theils mit Hülfe des von einer kleinen Flamme aufsteigenden Gasstromes. Im letzteren Falle diente das für diesen Zweck oben geöffnete, den Faden enthaltende Mittelrohr des Wasserbades als Schlot, und wurde die Temperatur durch ein neben den Faden gebrachtes Thermometer, so gut es eben ging, controllirt. Während der Beobachtungen hielt ich die Temperatur mit Hülfe des Wasserbades möglichst genau auf  $20^{\circ}$  C.; die Abweichungen überstiegen nur ausnahmsweise und nur auf kurze Zeiten  $\pm 0,1^{\circ}$  C., nie aber  $\pm 0,2^{\circ}$  C.

41. Das Beobachtungsschema war  $A_0(-\infty, -T) O'(-T, o) A_0(o, T)$  mit  $T = 4$  Minuten; die gewaltsame Verdrehung des unteren Endes betrug ca.  $90^{\circ}$ , in Scalentheilen ca. 4550.  $T$  ist in Minuten angegeben,  $\vartheta_T$  die Ablenkung von der Ruhelage vor dem Versuche in Scalentheilen.

Kurz vor Nr. 1 war der Faden 30 Minuten hindurch mittels des von einer Flamme aufsteigenden Luftstromes einer Temperatur von ca.  $100^{\circ}$  C. ausgesetzt worden; dann blieb er bis nach Beendigung von Nr. 3 auf Zimmertemperatur. Die Torsion von Nr. 1 begann ca. 6, die von Nr. 2 in ca. 300, die von Nr. 3 ca. 3800 Minuten nach Entfernung der Flamme.

Herstellung des Fadens am 17. März 1887.

Temp. 20° C. Schema:  $A_0(-\infty, -T) O'(-T, o) A_0(o, T)$ ,  $T = 4'$ .  
Gewalts. V.: 4550.

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6
Datum	1887					
	2. April	2. April	5. April	21. April	21. April	16. August
$T$	$\vartheta_T$	$\vartheta_T$	$\vartheta_T$	$\vartheta_T$	$\vartheta_T$	$\vartheta_T$
1'	53,0	47,7	46,2	44,6	48,0	41,9
2'	38,8	34,4	32,8	31,9	34,7	30,0
5'	22,7	19,8	19,0	18,5	20,1	17,9
10'	13,9	12,2	11,6	11,2	12,5	10,9

Vor Nr. 4 war der Faden ca. 10 000 Minuten und vor Nr. 6 ca. 120 000 Minuten auf Zimmertemperatur gewesen. Nach Beendigung von Nr. 4 wurde die Temperatur 80 Minuten hindurch auf 40° C. erhalten, dann möglichst schnell die Temperatur 20° wieder hergestellt; die Torsion von Nr. 5 begann ca. 5 Minuten nach dem Temperaturfall.

Nr. 4 und Nr. 5 zeigen, dass die Veränderungen infolge der elastischen Nachwirkung unter sonst gleichen Umständen durch den Einfluss der thermischen Nachwirkung im Verhältniss von 4:5 variiren können.

Nach Nr. 4 und Nr. 5 verursacht schon eine vorübergehende Erhitzung auf 40° C. eine erhebliche Vergrößerung der elastischen Nachwirkung.

Meine bisherigen Erfahrungen sind mit der Annahme verträglich, welche sich auch in Art. 38 als ausreichend erwies, dass die Functionen  $\bar{\psi}^{(\nu, \mu)}(y)$  und also auch  $\psi^{(\nu, \mu)}(y)$  sich infolge der thermischen Nachwirkung nur um einen Factor ändern, wenn von der ersten Zeit nach der Abkühlung abgesehen wird.

#### 42—45. III. Beobachtungen von F. Kohlrausch über die Torsionsnachwirkung an einem Silberdraht.

42. Diese Beobachtungen beziehen sich auf den Silberdraht von 125 mm Länge und 0,046 mm Dicke, an welchem F. Kohlrausch die elastische Nachwirkung nach so vielen Richtungen hin studirt hat. Das Beobachtungsschema war stets  $A_0(-\infty, -T) O'(-T, o) A_0(o, T)$ . Als Zeiteinheit diente

die Minute. Die Verdrehung des freien unteren Endes zu positiven Zeiten, die  $\vartheta_T$ , wurden mit Fernrohr, Spiegel und Scala beobachtet; dementsprechend erfolgen alle Angaben über  $\vartheta_T$  in Scalentheilen, deren Bogenwerth  $0,0177^\circ$  ist.

43. Die Beobachtungen von 1876 waren dazu bestimmt, die Abhängigkeit der Nachwirkung von der Grösse der gewaltsamen Torsion festzustellen, es wurde daher  $\vartheta'$  von  $19^\circ$  ( $x_{\max}^{(4)} = \text{ca. } 1/16\,000$ ) bis  $340^\circ$  ( $x_{\max}^{(4)} = \text{ca. } 1/900$ ) variirt, während  $T$  denselben Werth, 1 Minute, behielt. F. Kohlrausch berechnete aus den Beobachtungen  $\vartheta_{0,33} - \vartheta_{10}$ , d. h. die Verdrehung des Drahtes von  $T = 0,33$  bis  $T = 10$ , für  $19,3^\circ \text{ C.}$ , und fand, dass die Gleichung

$$\vartheta_{0,33} - \vartheta_{10} = 8501 \cdot 10^{-5} \cdot \vartheta' + 7,28 \cdot 10^{-5} \cdot \vartheta' \cdot \vartheta'$$

mit grosser Genauigkeit erfüllt wird.  $\vartheta'$  ist hierbei in Graden zu messen. — Nach unserer Theorie sollte  $\vartheta_{0,33} - \vartheta_{10}$  proportional mit  $\vartheta'$  sein. Wie die Gleichung zeigt, ist dieses bei sehr kleinen  $\vartheta'$  allerdings der Fall, bei grösseren  $\vartheta'$  aber treten starke Abweichungen auf, bei  $\vartheta' = 180^\circ$  bildet das quadratische Glied schon ca.  $1/4$  des linearen.

44. Die Beobachtungen von 1877 dienten zur Prüfung der L. Boltzmann'schen Gesetze.  $\vartheta'$  war stets  $= 180^\circ$  ( $x_{\max}^{(4)} = 1/1700$ );  $T$  wurde variirt und erhielt die Werthe 10, 5, 2, 1,  $2/3$ ,  $1/3$ ,  $1/6$ ,  $1/12$ . F. Kohlrausch berechnete aus den Messungen zu jedem  $T$  die Werthe  $\vartheta_{0,4}$ ,  $\vartheta_{4,0}$ ,  $\vartheta_{25,0}$  für  $13,0^\circ \text{ C.}$  — Wegen der Grösse von  $\vartheta'$  haben wir nach dem Ergebniss der Beobachtungen von 1876 bedeutende Abweichungen von unserer Theorie zu erwarten. Das bestätigt sich. F. Kohlrausch selbst zeigte, dass seine Beobachtungen mit den L. Boltzmann'schen Gesetzen, die ja einen Theil unserer Theorie bilden, nicht zusammenstimmen. — Bemerkenswerth ist die charakteristische Art der Abweichungen. Nach unserer Theorie sollte

$$\vartheta_T = \vartheta' \{ \bar{\psi}(T) - \bar{\psi}(T+T) \} + S_1 + S_2$$

sein; die Correctionen  $S_1$  und  $S_2$  können vernachlässigt werden; es genügt

$$\vartheta' \{ \bar{\psi}(\eta) - \bar{\psi}(\gamma) \} = G(\gamma - \eta)$$

zu setzen. Bestimmt man die Constanten  $G$  und  $\gamma$  so, dass die Reihe  $T = 10'$  für kleinere Beobachtungszeiten so gut es

geht dargestellt wird, so erscheinen alle übrigen beobachteten  $\vartheta_T$  zu gross, und zwar sind die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung bei den Reihen für  $T = 5'$ ,  $T = 2'$ ,  $T = 1'$  nahezu gleich gross. Durch eine geringe Modification von  $G$  und  $\gamma$  lässt sich erreichen, dass dieses Gesetz auch die Reihe  $T = 10'$  umfasst. Ich setze zu dem Zweck

$$G = 40; \quad \gamma = +0,3.$$

Die Differenzen Beobachtung — Rechnung sind in der folgenden Tabelle angegeben.

$T = 10'$			$5'$		$2'$		$1'$	
$T$	$\vartheta_T$	$\Delta$	$\vartheta_T$	$\Delta$	$\vartheta_T$	$\Delta$	$\vartheta_T$	$\Delta$
0,4	64,1	13,7	49,9	13,9	33,3	11,7	22,8	9,0
4,0	36,6	9,0	25,5	8,8	15,7	7,9	9,6	5,4
25,0	17,8	6,6	11,7	5,8	7,7	5,3	4,9	3,7

$T = \frac{2}{3}'$			$\frac{1}{3}'$		$\frac{1}{6}'$		$\frac{1}{12}'$	
$T$	$\vartheta_T$	$\Delta$	$\vartheta_T$	$\Delta$	$\vartheta_T$	$\Delta$	$\vartheta_T$	$\Delta$
0,4	17,9	7,5	12,9	6,9	7,9	4,6	5,1	3,3
4,0	7,8	5,0	5,9	4,4	3,4	2,7	2,3	1,9
25,0	4,5	3,7	3,6	3,2	2,0	1,8	1,1	1,0

Man erkennt, dass die F. Kohlrausch'schen Beobachtungen sich so verhalten, als ob über die durch unsere Formeln bestimmte Nachwirkung eine zweite sich lagert, welche für grössere  $T$  nahezu constant ist und für kleinere  $T$  mit  $T$  gleichzeitig abnimmt.

45. Das wesentliche Resultat unserer Discussion der F. Kohlrausch'schen Beobachtungen an Silber lässt sich dahin formuliren, dass sie im Gegensatz zu den unter I und II besprochenen Beobachtungen die Grenzen der Leistungsfähigkeit unserer Theorie zeigen. Die Theorie wird auf sehr kleine Deformationen verwiesen, für grössere versagt sie. Auf die Frage nach der Ursache hierfür will ich an dieser Stelle nicht näher eingehen.

Königsberg i. Pr., Math.-physikal. Institut, Juli 1893.

# 10. *Nochmals die galvanische Ausmessung langer Drahtspulen; von Adolf Heydweiller.*

1. Hrn. Himstedt's Kritik<sup>1)</sup> der früher angegebenen Methode, die Dimensionen langer Drahtspulen galvanisch auszuwerthen<sup>2)</sup>, gibt mir zu einigen Bemerkungen Veranlassung. Hr. Himstedt kommt zu dem Schluss, dass die Methode nicht sehr geeignet sei, einen etwaigen Unterschied zwischen geometrischer und galvanischer Ausmessung der Länge mit Sicherheit festzustellen. Ich will im Folgenden zeigen, dass bei geeigneter Anordnung die Methode eine durchaus befriedigende und ausreichende Genauigkeit zu erreichen gestattet.

Zu diesem Behufe habe ich aus den früher mitgetheilten Formeln für die Länge  $l$  und den Radius  $r$  des Solenoids die nachstehenden Fehlergleichungen abgeleitet.

a) Für die erste Hauptlage ist:

$$\begin{aligned} \frac{dl}{l} &= \frac{(e'^2 - l^2)(e^2 - l^2)}{2 l^3 (e'^2 - e^2)} \left[ \frac{x_1 x_2}{x_1^2 - x_2^2} \left( \frac{dx_1}{x_1} - \frac{dx_2}{x_2} \right) - \frac{x_1' x_2'}{x_1'^2 - x_2'^2} \left( \frac{dx_1'}{x_1'} - \frac{dx_2'}{x_2'} \right) \right] \\ &+ \frac{(3e^2 + l^2)(e'^2 - l^2)}{4 l^2 (e'^2 - e^2)} \frac{de}{e} - \frac{(3e'^2 + l^2)(e^2 - l^2)}{4 l^2 (e'^2 - e^2)} \frac{de'}{e'}, \\ \frac{dr}{r} &= \frac{e'^2 - l^2}{e'^2 - e^2} \frac{x_1' x_2'}{x_1'^2 - x_2'^2} \left( \frac{dx_1'}{x_1'} - \frac{dx_2'}{x_2'} \right) - \frac{e^2 - l^2}{e'^2 - e^2} \frac{x_1 x_2}{x_1^2 - x_2^2} \left( \frac{dx_1}{x_1} - \frac{dx_2}{x_2} \right) \\ &+ \frac{3e'^2 + l^2}{2(e'^2 - e^2)} \frac{de'}{e'} - \frac{3e^2 + l^2}{2(e'^2 - e^2)} \frac{de}{e} - \frac{1}{2} \frac{dR}{R}. \end{aligned}$$

b) Für die zweite Hauptlage ist:

$$\begin{aligned} \frac{dl}{l} &= \frac{2(e^2 + l^2)(e'^2 + l^2)}{3 l^2 (e'^2 - e^2)} \left[ \frac{x_1' x_2'}{x_1'^2 - x_2'^2} \left( \frac{dx_1'}{x_1'} - \frac{dx_2'}{x_2'} \right) - \frac{x_1 x_2}{x_1^2 - x_2^2} \left( \frac{dx_1}{x_1} - \frac{dx_2}{x_2} \right) \right] \\ &+ \frac{e'^2(e^2 + l^2)}{l^2(e'^2 - e^2)} \frac{de'}{e'} - \frac{e^2(e'^2 + l^2)}{l^2(e'^2 - e^2)} \frac{de}{e} \\ \frac{dr}{r} &= \frac{e'^2 + l^2}{e'^2 - e^2} \frac{x_1' x_2'}{x_1'^2 - x_2'^2} \left( \frac{dx_1'}{x_1'} - \frac{dx_2'}{x_2'} \right) - \frac{e^2 + l^2}{e'^2 - e^2} \frac{x_1 x_2}{x_1^2 - x_2^2} \left( \frac{dx_1}{x_1} - \frac{dx_2}{x_2} \right) \\ &+ \frac{3}{2} \frac{e'^2}{e'^2 - e^2} \frac{de'}{e'} - \frac{3}{2} \frac{e^2}{e'^2 - e^2} \frac{de}{e} - \frac{1}{2} \frac{dR}{R}. \end{aligned}$$

1) Himstedt, Wied. Ann. 49. p. 583. 1893.

2) Heydweiller, Wied. Ann. 41. p. 876. 1890.



Hierin bezeichnen:  $e$  den doppelten Abstand zwischen den Mitten von Spule und Tangentenbussole;

$x_1$  und  $x_2$  die Scalenausschläge bei gleicher und entgegengesetzter Wirkung von Spule und Tangentenbussole auf die Nadel der letzteren;

$R$  den Halbmesser der Bussole.

Die gestrichenen Buchstaben beziehen sich auf einen zweiten grösseren Abstand  $e'$ .

Im allgemeinen werden sich  $e$  und  $e'$  mit grösserer relativer Genauigkeit bestimmen lassen, als die  $x$ , und man hat daher die Anordnung so zu wählen, dass der Einfluss von Fehlern in den letzteren auf das Resultat der Messung möglichst klein wird.

2. Es empfiehlt sich, den einen Abstand  $e'$  so zu wählen, dass die Wirkungen von Spule und Bussole auf die Magnetnadel der letzteren sehr nahe gleich sind. Dann wird  $x_2'$  sehr klein und lässt sich mit grosser Genauigkeit bestimmen, da es von Stromschwankungen nicht merklich beeinflusst wird; und Fehler in  $x_1'$  haben keinen in Betracht kommenden Einfluss auf die Messung von  $l$  und  $r$ . Den zweiten Abstand  $e$  wählt man dann am besten so, dass der Factor von  $(dx_1/x_1) - (dx_2/x_2)$  in der Fehlergleichung für  $l$  ein Minimum wird.

Diese beiden Bedingungen ergeben für  $e$  und  $e'$  folgende Bestimmungsgleichungen, worin  $N$  die Windungszahl der Spule, a) für die erste Hauptlage:

$$\frac{(e'^2 - l^2)^2}{e'} = 8NRr^2,$$

und annähernd

$$e^2 = \frac{1}{6} \{ e'^2 + l^2 + \sqrt{(e'^2 + l^2)^2 + 12e'^2 l^2} \};$$

b) für die zweite Hauptlage:

$$e'^2 = \sqrt[3]{16N^2R^2r^4} - l^2,$$

und annähernd

$$e^2 = \frac{1}{3} (e'^2 - 2l^2).$$

3. Noch günstiger ist es, zur Bestimmung von  $l$  die beiden Beobachtungen aus erster und zweiter Hauptlage zu combiniren, für welche  $x_2$  verschwindet. Es mögen in diesem Falle die ungestrichenen Buchstaben sich auf die erste, die

gestrichenen sich auf die zweite Hauptlage beziehen, so erhält man zur Bestimmung von  $l$  die Gleichung:

$$\frac{e(e'^2 + l^2)^{3/2}}{(e^2 - l^2)^2} = \frac{p(1 + \vartheta)}{2p'(1 - \vartheta)}.$$

Wegen der Bedeutung von  $p$ ,  $p'$ ,  $\vartheta$  und  $\Theta$  sei auf die frühere Abhandlung<sup>1)</sup> verwiesen.

Leichter und einfacher als  $l$  berechnet man aus derselben den kleinen Unterschied zwischen galvanischer und geometrischer Ausmessung:  $\lambda = l - l_0$ ; bei Vernachlässigung von  $\lambda^2$  gegen  $e^2 - l_0^2$  und  $e'^2 + l_0^2$  ergibt sich:

$$\lambda = \frac{(e^2 - l_0^2)\{p^2(1 + 2\vartheta)(e^2 - l_0^2)^4 - 4p'^2(1 - 2\Theta)e^2(e'^2 + l_0^2)^3\}}{8p'^2(1 - 2\Theta)l_0e^2(e'^2 + l_0^2)^3(3e^2 + 4e'^2 + l_0^2)}.$$

Ferner hat man die Fehlergleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{dl}{l} = & \frac{2(e^2 - l^2)(e'^2 + l^2)}{l^2(3e^2 + 4e'^2 + l^2)} \left[ \frac{dx_2'}{x_1'} - \frac{dx_2}{x_1} \right] \\ & + \frac{(3e^2 + l^2)(e'^2 + l^2)}{l^2(3e^2 + 4e'^2 + l^2)} \frac{de}{e} - \frac{3e'^2(e^2 - l^2)}{l^2(3e^2 + 4e'^2 + l^2)} \frac{de'}{e'} \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \frac{dr}{r} = & -\frac{3e^2 - l^2}{3e^2 + 4e'^2 + l^2} \frac{dx_2}{x_1} + \frac{4(e'^2 + l^2)}{3e^2 + 4e'^2 + l^2} \frac{dx_2'}{x_1'} \\ & + \frac{3}{2} \frac{(e^2 - l^2)}{(3e^2 + 4e'^2 + l^2)} \frac{de}{e} + \frac{6e'^2}{3e^2 + 4e'^2 + l^2} \frac{de'}{e'}. \end{aligned}$$

Fehler in  $x_1$  und  $x_1'$  beeinflussen die Messungen nicht in merklicher Weise.

4. Meine im Jahre 1884 ausgeführten Messungen hatten zunächst nur den Zweck, unter Zugrundelegung der geometrisch bestimmten Länge den für den Halbmesser erhaltenen Werth zu prüfen. Es ergab sich dabei auffallenderweise, dass die bei kleineren Abständen  $e$  erhaltenen Werthe von  $r$  stets etwas grösser waren, als die bei grösseren Abständen gefundenen, ohne dass es mir trotz wiederholter Controllen gelang, eine Ursache dafür zu entdecken.

Erst später, als mir die Gelegenheit zur Wiederholung der Messungen fehlte, kam ich dann auf den Gedanken, auch

1) Heydweiller, Wied. Ann. 41. p. 879—881. 1890.

für die Länge einen Werth aus jenen galvanischen Messungen abzuleiten, obwohl dieselben nicht unter den hierfür günstigsten Bedingungen angestellt waren.

Ich beabsichtige damit, die Frage nach einem Unterschied zwischen galvanischer und geometrischer Ausmessung mehr anzuregen, als zu entscheiden, und ich bin Hrn. Himstedt sehr dankbar dafür, dass er dieser Anregung gefolgt ist.

Berechne ich mittels der oben angegebenen Fehlergleichungen den mittleren Fehler meiner Bestimmungen von  $l$  und  $r$ , so ergibt sich, wenn ich mit Hrn. Himstedt die Beobachtungsfehler  $dx_1 = dx_2 = dx'_1 = dx'_2 = 0,1$  p. und  $de = de' = 0,01$  cm setze, der mittlere Fehler der Einzelbestimmung von  $l = 0,38$  Proc., der von  $r = 0,098$  Proc., während dieselben sich unter Zuhülfenahme sämmtlicher 16 Combinationen aus meinen Beobachtungen berechnen<sup>1)</sup> zu 0,23 Proc., bez. 0,05 Proc., ein Beweis, dass die Beobachtungsfehler vorstehend erheblich überschätzt sind.

Hätte ich meine Abstände  $e$  und  $e'$  der in Abschnitt 2 erwähnten günstigeren Anordnung angepasst, so hätte ich für  $l$  und  $r$  die Fehlergleichungen erhalten:

Erste Hauptlage:

$$\begin{aligned}\frac{dl}{l} &= 4,5 \left( \frac{dx_1}{x_1} - \frac{dx_2}{x_2} \right) + 4,0 \frac{dx'_2}{x'_1} + 7,6 \frac{de}{e} - 6,6 \frac{de'}{e'} \\ \frac{dr}{r} &= 0,67 \left( \frac{dx_2}{x_2} - \frac{dx_1}{x_1} \right) - 1,6 \frac{dx'_2}{x'_1} - 0,7 \frac{de}{e} + 1,6 \frac{de'}{e'} - 0,5 \frac{dR}{R}.\end{aligned}$$

Zweite Hauptlage.

$$\begin{aligned}\frac{dl}{l} &= 3,5 \left( \frac{dx_1}{x_2} - \frac{dx_2}{x_1} \right) - 2,8 \frac{dx'_2}{x'_1} - 2,7 \frac{de}{e} + 3,7 \frac{de'}{e'} \\ \frac{dr}{r} &= 0,63 \left( \frac{dx_2}{x_2} - \frac{dx_1}{x_1} \right) - 1,52 \frac{dx'_2}{x'_1} - 0,50 \frac{de}{e} + 2,0 \frac{de'}{e'} - 0,5 \frac{dR}{R},\end{aligned}$$

was bei Benutzung gleicher Stromstärken und Scalenabstände, wie bei meinen Messungen, und wenn man unter Berück-

1) Hrn. Himstedt's Berechnungen meiner Beobachtungen sind nicht genau. Die Uebereinstimmung der Einzelwerthe ist etwas besser, als er angibt, und die früher mitgetheilten Werthe der Mittel und ihrer mittleren Fehler werden durch Berücksichtigung der weiteren Combinationen gar nicht beeinflusst.

sichtigung des Umstandes, dass sich die kleinen Grössen  $x_2'$  mit erheblich grösserer Genauigkeit bestimmen lassen, als  $x_1$  und  $x_2$ ,  $dx_2' = 0,05$  p., dagegen wie vorher  $dx_1 = dx_2 = 0,1$  p.,  $de = de' = 0,01$  cm setzt, die mittleren Fehler der Einzelbestimmungen ergibt:

Erste Hauptlage: Für  $l$  0,15 Proc., für  $r$  0,03 Proc.

Zweite Hauptlage: Für  $l$  0,11 „ für  $r$  0,03 „

Für die Combination von erster und zweiter Hauptlage endlich würden sich die Fehlergleichungen ergeben:

$$\frac{dl}{l} = 3,1 \left( \frac{dx_2'}{x_1'} - \frac{dx_2}{x_1} \right) + 5,1 \frac{de}{e} - 4,1 \frac{de'}{e'},$$

$$\frac{dr}{r} = 0,58 \frac{dx_2}{x_1} - 0,41 \frac{dx_2'}{x_1'} + 0,82 \frac{de}{e} - 0,60 \frac{de'}{e'} - 0,5 \frac{dR}{R},$$

und bei Annahme der gleichen Beobachtungsfehler, wie vorher die mittleren Fehler der Einzelbestimmung von  $l$  0,07 Proc., von  $r$  0,01 Proc.

Berücksichtigt man, dass die  $x$  als Mittelwerthe einer Reihe von Einzelablesungen bei wiederholtem Stromwenden sich ergeben, und die angenommenen Beobachtungsfehler daher noch sehr reichlich geschätzt sind, dass man ferner durch die ganz unbedenkliche Erhöhung der Stromstärke den Einfluss der Beobachtungsfehler noch herabsetzen kann, so wird man zugeben, dass bei öfterer Wiederholung der Messungen auch in der Bestimmung von  $l$  eine Genauigkeit von einigen Zehntausendsteln erreichbar ist. Dass man  $r$  ohne Schwierigkeit auf 0,01 Proc. genau bestimmen kann, geht schon aus Hrn. Himstedt's Messungen hervor.

5. Zum Schluss will ich noch bemerken, dass die Methode ein ausserordentlich empfindliches Reagens auf Spuren von Magnetismus in der Spule und ihrer Fassung abgibt. Es ist nicht unmöglich, dass die von mir gefundene, die Beobachtungsfehler erheblich übertreffende Abweichung zwischen geometrischer und galvanischer Ausmessung zum Theil auf derartige Einflüsse zurückzuführen ist. Die Spulenfassung besteht aus Marmor; nun ist reiner, weisser Marmor diamagnetisch, der hier verwendete ist aber etwas fleckig, und Hr. Roiti fand ihn bei Untersuchung mit der Inductionswaage stellenweise

schwach magnetisch, was wahrscheinlich von eisenhaltigen Einschlüssen herrührt. Dieser schwache Magnetismus, der die Ohmbestimmung nicht erheblich beeinflussen konnte, kann bei den vorliegenden Messungen sich wohl bemerkbar gemacht haben. Um das sicher nachzuweisen, bedürfte es aber einer genaueren Kenntniss der Lage und Vertheilung der magnetischen Einschlüsse.

Im Uebrigen stimme ich mit Hrn. Himstedt darin überein, dass ein Unterschied zwischen geometrischer und galvanischer Ausmessung unmagnetischer Solenoide durch seine Messungen sehr unwahrscheinlich gemacht ist.

Strassburg, August 1893.